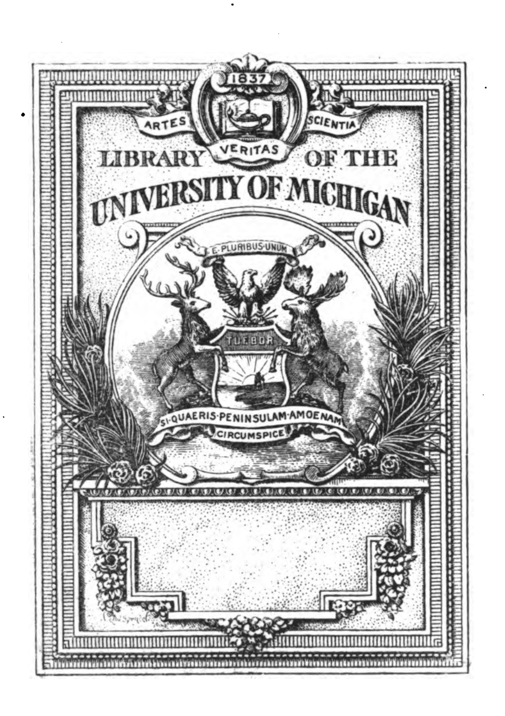

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XLVIII.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER
RUE DU JARDINET, N° 12.

1856.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

ÉTUDES EXPÉRIMENTALES

SUR LE

MOUVEMENT DES FLUIDES ÉLASTIQUES.

THÉORIE NOUVELLE DES INSTRUMENTS A VENT;

PAR M. A. MASSON.

Second Mémoire, présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 7 avril 1856.

SIXIÈME PARTIE.

Lois des vibrations des tuyaux coniques ouverts.

§ I. *Résumé des travaux analytiques.* — Daniel Bernoulli s'est occupé des tuyaux coniques dans son important Mémoire sur les tuyaux d'orgues (1). Ce célèbre géomètre a seulement étudié un cône entier, l'analyse ayant fait défaut pour le cas général.

Quant aux cônes tronqués, dit Bernoulli, il faudra choisir tel ordre de son qu'on voudra; puis, après avoir déterminé les ventres et les nœuds, on choisira tels ventres et tels nœuds qu'on voudra pour avoir les extrémités ouvertes ou fermées d'un cône tronqué.

M. Duhamel a obtenu les équations générales du mouvement de l'air dans les tuyaux coniques quelconques, et

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences* pour 1762, page 431.

nous trouvons les résultats suivants dans son Mémoire, le plus complet de tous les travaux publiés sur les vibrations des colonnes d'air (1) :

1°. La vitesse du son est la même dans un tuyau conique ou dans un milieu gazeux indéfini.

2°. Le son rendu par un tuyau conique est le même que celui que rend un tuyau cylindrique de même longueur, ouvert aux deux bouts comme le premier.

3°. En prenant pour axe celui du tronc de cône et en désignant par b et $b+l$ les distances des bases du tronc de cône, à l'origine qui est le sommet du cône, on obtient, pour représenter la position des ventres, l'équation suivante, dans laquelle on désigne par r la distance d'un ventre quelconque à l'origine :

$$\sin \frac{n\varpi(r-b)}{l} = 0, \tag{1}$$

ou

$$r = b + \frac{kl}{n},$$

n et k étant des nombres entiers quelconques.

Les ventres sont donc également espacés dans les tuyaux coniques et les partagent en un nombre égal de parties, de la même manière que dans les tuyaux cylindriques.

4°. La position des nœuds établit une différence essentielle entre les tuyaux coniques et les tuyaux cylindriques. Dans ces derniers, les nœuds sont, comme les ventres, à distance égale les uns des autres, et cette distance représente une longueur d'onde.

Dans les premiers, l'espace compris entre deux nœuds n'est pas constant, et la position des nœuds satisfait à l'expression

$$\operatorname{tang} \frac{n\pi(r-b)}{l} = \frac{n\pi r}{l}, \tag{2}$$

qui donne la formule de Bernoulli, en y faisant $b=0$.

---

(1) *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, par M. Liouville, tome XIV, année 1849, page 49.

Malgré l'intérêt que présente l'étude des tuyaux coniques, l'expérience n'a pas suivi le progrès de l'analyse. On doit peut-être rechercher la cause de cette indifférence des physiciens dans l'usage très-restreint des tuyaux coniques à la facture des instruments. On trouve dans les orgues anciennes des jeux de tuyaux coniques embouchés par leur grande base à la manière des tuyaux ordinaires cylindriques. Mais les facteurs modernes, par des raisons que je ne connais pas, paraissent avoir abandonné cette forme, malgré ses avantages incontestables. Les tuyaux coniques rendent en effet de beaux sons de flûte très-purs; ils octavient difficilement, et dans les jeux qu'on désigne sous le nom de *nazards*, ils ont rendu de grands services.

Il faut peut-être attribuer aux défauts de la théorie, et surtout au manque d'expériences, la difficulté qu'éprouvent les facteurs d'orgues à établir les diapazons des tuyaux coniques.

Je serai très-heureux si, en poursuivant l'étude du mouvement des fluides élastiques dans les tuyaux de nature et de forme diverses, je parviens à établir des règles qui pourront guider les fabricants d'instruments à vent, et si je puis faire revenir l'usage d'une forme de tuyaux très-avantageuse pour les orgues.

§ II. *Procédé employé pour faire résonner les tuyaux coniques.* — Les appareils et les plaques que j'ai décrits dans mon précédent Mémoire (1) ont été employés avec succès dans mes expériences sur les tuyaux coniques qu'on peut faire vibrer en les excitant au centre de l'une ou de l'autre de leurs bases circulaires. En plaçant la grande base sur la plaque à orifice sonore, on opère sur un tuyau presque fermé à l'une de ses extrémités; c'est le contraire lorsqu'on renverse le tuyau qui présente des conditions d'ébranlement entièrement nouvelles.

Les nombreuses expériences que j'ai exécutées sur des

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XL, page 333.

tuyaux coniques de grandeurs diverses, embouchés par des orifices circulaires dont les dimensions ont varié dans des limites assez étendues, ont confirmé les principes qui ont servi de base à ma théorie des tuyaux cylindriques, et les faits ont été conformes à mes prévisions.

Afin de bien préciser la position des tuyaux coniques dans mes expériences, je dirai qu'ils sont *droits* quand leur grande base sera appuyée sur la plaque, et qu'ils sont *renversés* lorsque leur petite base sera inférieurement située.

§ III. *Résultat des expériences.* — Un même tuyau conique droit ou renversé rend des sons identiques entre certaines limites de pression, mais avec le tuyau droit on obtient plus facilement les sons graves de la série; le tuyau renversé produit les sons aigus.

En fermant partiellement la partie ouverte du tuyau renversé, c'est-à-dire la grande base du tronc de cône, on obtient un plus grand nombre de sons.

Un tuyau conique qui ne sonne pas avec certaines plaques donne, lorsqu'on le ferme partiellement, les sons qu'on obtient avec d'autres plaques sans pratiquer l'occlusion partielle.

On peut donc sans modifier les séries de sons fermer partiellement un tuyau, pourvu qu'on diminue convenablement l'orifice sonore et la pression de l'air, et qu'en même temps on règle l'occlusion.

Les tuyaux coniques droits ou renversés rendent, comme les tuyaux cylindriques, plusieurs sons graves complétement en dehors de la théorie admise de Bernoulli, et les sons conformes à cette théorie appartiennent tous, chose remarquable, à la série des tuyaux fermés, quelle que soit la position du cône sonore.

Les mêmes sons sortent toujours pour la même pression, soit qu'on chasse l'air dans le tuyau ou qu'on l'aspire.

On obtient, comme pour les tuyaux cylindriques, plusieurs sons qu'on doit considérer comme des harmoniques graves

ou aigus de l'onde existant réellement dans le tuyau.

En perçant les tuyaux, j'ai pu déterminer les ventres, et j'ai trouvé qu'à partir de l'orifice supérieur du tuyau ils étaient également espacés et séparés par une longueur d'onde exacte. La partie voisine de l'embouchure est plus courte que l'onde, mais elle en est toujours une fraction harmonique, c'est-à-dire que le rapport de leurs longueurs est toujours simple.

C'est avec un vif regret que je me vois toujours dans l'impossibilité de fixer par expérience les nœuds de vibration des tuyaux, dont la position offrirait un si grand intérêt pour les tuyaux coniques.

Un son aigu peut se manifester par des pressions très-faibles ou très-fortes; ce fait, qu'on peut vérifier sur toute espèce de tuyaux embouchés d'une manière quelconque, fournit une explication très-naturelle de la voix de fausset.

En effet, pour un son de fausset, le larynx prend pour la glotte et les ventricules les dispositions qui conviendraient pour produire la même voix de poitrine; mais ce son de poitrine exigeant une trop grande pression d'air, peut cependant sortir en fausset par un basse pression.

Ainsi, sans rien changer aux conditions vocales du larynx, on pourrait produire le même son en voix de poitrine et en voix de fausset, en changeant seulement la pression de l'air.

Tous les phénomènes vocaux peuvent donc se rattacher simplement et naturellement à mes expériences sur le mouvement de l'air dans les tuyaux.

§ IV. — J'ai réuni en tableaux une partie des expériences que j'ai entreprises sur les tuyaux coniques, me proposant de les continuer et de les augmenter par les recherches que j'ai commencées sur les tuyaux à cheminée. Ce n'est qu'après avoir établi les lois des vibrations des tuyaux que je pourrai me livrer à l'étude des embouchures et de l'influence qu'elles exercent sur les sons rendus par des colonnes de diverses formes.

Dans les tableaux suivants, j'ai désigné par L la longueur de la corde du sonomètre qui rend le même son que le tuyau.

La corde de l'instrument que j'emploie est en laiton très-homogène, et je me suis assuré que toutes ses subdivisions rendent bien les harmoniques. Cette corde possède une longueur de 1,000 millimètres et rend un son qui correspond à deux cent cinquante-six vibrations simples. Pour la régler, je me sers d'un diapazon en acier, dont le nombre de vibrations a été vérifié plusieurs fois.

Oo indique l'onde observée.

Oc représente la longueur d'onde calculée d'après ma théorie.

Pour transformer les longueurs de corde en longueur d'onde, je les multiplie par 1,29 si la température de l'air est à 0 degré, et j'augmente ce facteur de un centième pour 5 degrés centigrades d'accroissement dans la température.

R indique le rapport entre la longueur de l'onde voisine de l'embouchure et la longueur de l'onde réelle qui correspond au son du tuyau.

$^5/_9{}^2\ {}^4/_9$ signifie que l'onde est les $^{10}/_9$ de la longueur du tuyau. Dans ce cas le tuyau est divisé par une surface nodale en deux parties : la première, voisine de l'embouchure, a pour longueur les $^4/_9$ du tuyau, et la seconde, qui est précisément égale à une demi-longueur d'onde, est les $^5/_9$ du tuyau.

$^5/_9\ {}^4/_9$ signifie qu'au lieu du nœud il y a un ventre. Dans ce cas le son est l'octave aigu du premier $^5/_9{}^2\ {}^4/_9$.

La partie harmonique est à l'onde entière dans le rapport de tierce $^4/_5$.

Le sinus de l'inclinaison du tube du manomètre est égal à $\frac{114}{517}$.

La lettre F indique que le tuyau est partiellement fermé, et le signe E exprime des sons coexistants.

TUYAU CONIQUE EN CARTON.

Longueur... 471^{mm} Petit diamètre... 15^{mm} Grand diamètre... 61^{mm}

L	P	Oo	Oc	R	

SÉRIE A.

N° 1. — T 10°.

Diamètre de l'orifice sonore... 3^{mm},5
Épaisseur de la plaque........ 2^{mm}

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R	
200	18	262	262	5/9 4/9	
132	40	173	177	3/8 2/8	
96	47	126	128	3/11 2/11	5/9 1/2.4/9
78	80	102	104	2/9 1/9	
65 F	110	85	86	2/11 1/11	
55 F	166	72	72	2/13 1/13	

Tuyau droit. Son unique.

L	P	Oo	Oc	R	
78	130	102	104	2/9 1/9	

N° 3.

Diamètre de l'orifice sonore.. 5^{mm},5
Épaisseur de la plaque....... 4^{mm}

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R	
398	10	521	523	5/9^{2} 4/9	
132	"	173	177	3/8 2/8	
96	16	126	128	3/11 2/11	5/9 1/2.4/9
196	45	257	263	5/9 4/9	
78	20	102	104	2/9 1/9	

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R	
241	"	316	314	2/3 1/3	"

N° 4. — T 15°.

Diamètre de l'orifice sonore.. 5^{mm},5
Épaisseur de la plaque...... 2^{mm}

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R	
196	12	259	262	5/9 4/9	
97	50	128	128	3/11 2/11	
131	27	173	177	3/8 2/8	
77	70	102	104	2/9 1/9	
77 } F	70	102	104	2/9 1/9	
64 } F	"	84	86	2/11 1/11	
55 } F	120	73	72	2/13 1/13	
46 } F	190	61	63	2/15 1/15	

Avec le tuyau droit on n'obtient aucun son

N° 2. — T 10°.

Diamètre de l'orifice sonore... 7^{mm},5
Épaisseur de la plaque....... 4^{mm}

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R	
394 } E	10	514	523	5/9^{2} 4/9	
97 } E		127	128	3/11 2/11	5/9 1/2.4/9
78	20	102	105	2/9 1/9	
196	"	257	262	5/9 4/9	
56	"	73	72	2/11 1/11	
133	70	174	177	3/8 2/8	
96	120	125	128	3/11 2/11	5/9 1/2.4/9
196 } E	35	257	262	5/9 4/9	
78 } E		102	105	2/9 1/9	

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R	
610	Son faible et incertain.				
240 } E	48	314	314	2/3 1/3	
480 } E		628	628	2/3^{2} 1/3	
102 } E		134	135	2/7 1/7	
144	70	189	189	2/5 1/5	
56	71	73	72	2/11 1/11	

Le tuyau renversé a été percé aux 5/9 de sa longueur à partir de son sommet, on a obtenu un ventre et le son est sorti très-pur. On a établi avec le même succès un ventre aux 2/3 de la longueur.

TUYAU CONIQUE EN CARTON.

Longueur.. 313mm Petit diamètre.. 15mm Grand diamètre.. 51mm

L	P	Oo	Oc	R

SÉRIE B.

N° 1. — T 10°.

Diam. de l'orifice sonore. 3mm,5
Épaisseur de la plaque.. 2mm

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R
138	30	181	179	$4/7$ $3/7$
94	72	123	125	$2/5$ $1/5$
68	120	89	89	$2/7$ $1/7$
54 F	140	71	70	$2/9$ $1/9$

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
160	35	210	209	$2/3$ $1/3$
96	70	126	125	$2/5$ $1/5$

N° 2. — T 10°.

Diam. de l'orifice sonore. 7mm,5
Épaisseur de la plaque... 4mm

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R
132	10	173	174	$5/9$ $4/9$
265	20	347	348	$5/9^2$ $4/9$
131	80	172	174	$5/9$ $4/9$
87	150	114	117	$3/5$ $2/5$
53	45	69	69	$2/9$ $1/9$
66	30	86	89	$2/7$ $1/7$

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
320 }	E 155	419	417	$2/3^2$ $1/3$
160 }		209	208	$2/3$ $1/3$
95	155	124	125	$2/5$ $1/5$

On a déterminé un ventre dans le tuyau renversé aux $5/9$ de sa longueur à partir de sa grande base, et le son n'a pas changé pour la même pression.

N° 3. — T 10°.

Diam. de l'orifice sonore. 5mm,5
Épaisseur de la plaque.. 4mm

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R
275	10	360	358	$4/7^2$ $3/7$
138	35	181	179	$4/7$ $3/7$
68	90	89	89	$2/7$ $1/7$
52	"	68	68	$2/9$ $1/9$

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
67	35	88	89	$2/7$ $1/7$
160	80	210	209	$2/3$ $1/3$

On entend un son très-grave correspondant à une longueur de corde qui varie avec la pression de l'air entre 500 et 520 millimètres.

N° 4. — T 10°.

Diam. de l'orifice sonore. 5mm,5
Épaisseur de la plaque.. 2mm

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R
268	5	351	348	$5/9^2$ $4/9$
132	23	173	174	$5/9$ $4/9$
87	50	114	117	$3/5$ $2/5$
65	90	85	89	$2/7$ $1/7$
53	40	69	69	$2/9$ $1/9$
43	200	56	57	$2/11$ $1/11$
159	22	208	208	$2/3$ $1/3$

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
159	30	208	208	$2/3$ $1/3$
94	80	123	125	$2/5$ $1/5$

Le tuyau a été percé aux $5/9$ de sa longueur, c'est-à-dire à 174 millimètres de sa base, et le son n'a pas changé. L'ouverture avait 8 millimètres de diamètre.

TUYAU CONIQUE EN ÉTAIN.

Longueur... 289mm Petit diamètre... 12mm Grand diamètre.. 74mm,5

L	P	Oo	Oc	R

SÉRIE C.

No 1. — T 10°.

Diam. de l'orifice sonore. 7mm,5
Épaisseur de la plaque... 4mm

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R
249	20	326	328	$4/7^{2}$ 3/7
62	45	81	82	2/7 1/7
61	F			
49	F	64	64	2/9 1/9
40	F	52	52	2/11 1/11
35	F	45	44	2/13 1/13

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
150	20	196	192	2/6 1/6
88	25	115	115	2/5 1/5
62	45	81	82	2/7 1/7
150	60	194	192	2/6 1/6

No 3. — T 15°.

Diam. de l'orifice sonore. 5mm,5
Épaisseur de la plaque.. 2mm

Tuyau renversé.

Entièrement ouvert le tuyau ne sonne pas.

L	P	Oo	Oc	R
86	60	F 114	115	2/5 1/5
63	80	F 83	82	2/7 1/7
50	110	F 66	64	2/9 1/9
40	170	F 53	52	2/11 1/11
36	270	F 47	44	2/13 1/13

Le tuyau droit ne rend aucun son.

No 2. — T 10°.

Diam. de l'orifice sonore. 5mm,5
Épaisseur de la plaque.. 4mm

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R
249	18	326	328	$4/7^{2}$ 3/7
61	32	80	82	2/7 1/7
49	50	64	64	2/9 1/9

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
148	90	193	192	2/6 1/6
87	25	114	115	2/5 1/5

No 4. — T 15°.

Diam. de l'orifice sonore. 3mm,5
Épaisseur de la plaque.. 4mm

Le tuyau renversé ne rend aucun son.

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
87	30	115	115	2/5 1/5

No 5. — T 15°.

Diam. de l'orifice sonore. 3mm,5
Épaisseur de la plaque... 2mm

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R
125	35	165	164	4/7 3/7
86	70	114	115	2/5 1/5

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
88	100	116	115	2/5 1/5

[Suite.] **TUYAU CONIQUE EN ÉTAIN.**

Longueur... 289^{mm} Petit diamètre.. 12^{mm} Grand diamètre.. $74^{mm},5$

L	Oo	Oc	R	L	Oo	Oc	R

SÉRIE C.

J'ai fait quelques expériences avec une soufflerie et une boîte porte-vent plus petites que celles employées dans les expériences précédentes, et j'ai obtenu les résultats suivants.

N° 6. — T 10°.

Diam. de l'orifice sonore.. $5^{mm},5$
Épaisseur de la plaque.... 4^{mm}

Tuyau renversé.

L	Oo	Oc	R
253	329	328	$\frac{4}{7}^{2}$ $\frac{8}{7}$
126	164	164	$\frac{4}{7}$ $\frac{8}{7}$
63	82	82	$\frac{2}{7}$ $\frac{1}{7}$

Tuyau droit.

L	Oo	Oc	R
88	115	115	$\frac{2}{5}$ $\frac{1}{5}$
63	82	82	$\frac{2}{7}$ $\frac{1}{7}$
150	195	192	$\frac{2}{8}$ $\frac{1}{8}$

N° 7.

Diam. de l'orifice sonore.. $5^{mm},5$
Épaisseur de la plaque... 2^{mm}

Tuyau renversé.

L	Oo	Oc	R
150	195	192	$\frac{2}{8}$ $\frac{1}{8}$
88	116	115	$\frac{2}{5}$ $\frac{1}{5}$
63	82	82	$\frac{2}{7}$ $\frac{1}{7}$
40	53	52	$\frac{2}{11}$ $\frac{1}{11}$

Le tuyau droit ne rend aucun son.

N° 8. — T 8°.

Diam. de l'orifice sonore. $5^{mm},5$
Épaisseur de la plaque.. 4^{mm}

Tuyau renversé.

L		Oo	Oc	R
250		327	328	$\frac{4}{7}^{2}$ $\frac{8}{7}$
125		163	164	$\frac{4}{7}$ $\frac{8}{7}$
62	F	81	82	$\frac{2}{7}$ $\frac{1}{7}$
86		114	115	$\frac{2}{5}$ $\frac{1}{5}$
63		83	82	$\frac{2}{7}$ $\frac{1}{7}$
50		66	64	$\frac{2}{9}$ $\frac{1}{9}$

Tuyau droit.

L	Oo	Oc	R
149	195	192	$\frac{2}{8}$ $\frac{1}{8}$
88	115	115	$\frac{2}{5}$ $\frac{1}{5}$
62	81	82	$\frac{2}{7}$ $\frac{1}{7}$

N° 9.

Diam. de l'orifice sonore. $7^{mm},52$
Épaisseur de la plaque... 2^{mm}

Le tuyau renversé ne donne aucun son.

Tuyau droit.

L	Oo	Oc	R
150	195	192	$\frac{2}{8}$ $\frac{1}{8}$

Très-beau son unique.

TUYAU CONIQUE EN ÉTAIN.

Longueur... 216mm Petit diamètre... 15mm,5 Grand diamètre.. 55mm

SÉRIE D.

No 1. — T 10°.

Diam. de l'orifice sonore. 7mm,5
Épaisseur de la plaque... 4mm

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R
97	20	127	129	$^{3}/_{5}$ $^{2}/_{5}$
194	45	254	258	$^{3}/_{5}{}^{2}$ $^{2}/_{5}$
47	60	62	62	$^{2}/_{7}$ $^{1}/_{7}$
97	120	127	129	$^{3}/_{5}$ $^{2}/_{5}$
65	115	86	87	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$
222	″	290	288	$^{2}/_{8}{}^{2}$ $^{1}/_{8}$
67	40	88	87	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$
38	F 110	50	48	$^{2}/_{9}$ $^{1}/_{9}$
47	″	62	62	$^{2}/_{7}$ $^{1}/_{7}$

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
112	55	147	144	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$
227	55	297	288	$^{2}/_{8}{}^{2}$ $^{1}/_{8}$
67	45	88	87	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$
47	80	62	62	$^{2}/_{7}$ $^{1}/_{7}$
228		″	″	$^{2}/_{8}{}^{2}$ $^{1}/_{8}$
114	E 170	″	″	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$
370 à 380				
Moy. 370		484	480	$^{5}/_{9}{}^{4}$ $^{4}/_{9}$

No 4. — T 15°.

Diam. de l'orifice sonore. 3mm,5
Épaisseur de la plaque.. 4mm

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R
200	15	264	258	$^{3}/_{5}{}^{2}$ $^{2}/_{5}$
199	50	263	258	$^{3}/_{5}{}^{2}$ $^{2}/_{5}$
65	120	86	87	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$
69	100	91	87	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$
51	F 200	67	62	$^{2}/_{7}$ $^{1}/_{7}$

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
112	60	147	144	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$

No 2. — T 15°.

Diam. de l'orifice sonore. 5mm,5
Épaisseur de la plaque... 4mm

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R
96	15	127	129	$^{3}/_{5}$ $^{2}/_{5}$
194	10	256	258	$^{3}/_{5}{}^{2}$ $^{2}/_{5}$
199	40	263	258	$^{3}/_{5}{}^{2}$ $^{2}/_{5}$
47	60	62	62	$^{2}/_{7}$ $^{1}/_{7}$
65	″	86	87	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
402	280	530	516	$^{3}/_{5}{}^{4}$ $^{2}/_{5}$
65	30	86	87	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$
112	130	147	144	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$

No 3. — T 15°.

Diam. de l'orifice sonore. 5mm,5
Épaisseur de la plaque... 2mm

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R
196	15	259	258	$^{3}/_{5}{}^{2}$ $^{2}/_{5}$
97	50	128	129	$^{3}/_{5}$ $^{2}/_{5}$
65	110	86	87	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$
66		87	87	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$
49	F	65	62	$^{2}/_{7}$ $^{1}/_{7}$
38		50	48	$^{2}/_{9}$ $^{1}/_{9}$

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
110	″	145	144	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$

No 5. — T 15°.

Diam de l'orifice sonore. 7mm,5
Épaisseur de la plaque.. 2mm

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R
196	259	258	″	$^{3}/_{5}{}^{2}$ $^{2}/_{5}$
111	146	144	″	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$
65	86	87	″	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
111	146	144	″	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$

TUYAU CONIQUE EN ÉTAIN.

Longueur.. 191mm Petit diamètre.. 12mm Grand diamètre.. 56mm,5

SÉRIE E.

No 1. — T 10°.

Diam. de l'orifice sonore. 5mm,5
Épaisseur de la plaque.. 2mm

L	P	Oo	Oc	R
167	″	218	212	$^{5}/_{9}{}^{2}$ $^{4}/_{9}$
83	″	109	106	$^{5}/_{9}$ $^{4}/_{9}$
59	F	77	76	$^{2}/_{5}$ $^{1}/_{5}$
31		41	42	$^{2}/_{9}$ $^{1}/_{9}$
58	″	77	76	$^{2}/_{5}$ $^{1}/_{5}$
42	″	55	54	$^{2}/_{7}$ $^{1}/_{7}$

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
99	″	129	127	$^{2}/_{3}$ $^{1}/_{3}$

No 4. — T 10°.

Diam. de l'orifice sonore. 7mm,5
Épaisseur de la plaque... 4mm

L	P	Oo	Oc	R
165	30	216	212	$^{5}/_{9}{}^{2}$ $^{4}/_{9}$
55	″	72	76	$^{2}/_{5}$ $^{1}/_{5}$
82	″	107	106	$^{5}/_{9}$ $^{4}/_{9}$
41	″	54	54	$^{2}/_{7}$ $^{1}/_{7}$
34	F	44	42	$^{2}/_{9}$ $^{1}/_{9}$

Tuyau droit.

365 à 370 son mal défini.

L	P	Oo	Oc	R
57	″	76	76	$^{2}/_{5}$ $^{1}/_{5}$
98	″	128	127	$^{2}/_{3}$ $^{1}/_{3}$

No 6. — T 15°.

Diam. de l'orifice sonore. 3mm,5
Épaisseur de la plaque... 2mm

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R
171	15	226	229	$^{3}/_{5}{}^{2}$ $^{2}/_{5}$
82	55	107	106	$^{5}/_{9}$ $^{4}/_{9}$
33	110	44	42	$^{2}/_{9}$ $^{1}/_{9}$
60	F	79	76	$^{2}/_{5}$ $^{1}/_{5}$
44		58	54	$^{2}/_{7}$ $^{1}/_{7}$

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
99	70	129	128	$^{2}/_{3}$ $^{1}/_{3}$

No 2. — T 15°.

Diam. de l'orifice sonore. 5mm,5
Épaisseur de la plaque.. 4mm

L	P	Oo	Oc	R
170	″	224	229	$^{3}/_{5}{}^{2}$ $^{2}/_{5}$
57	″	76	76	$^{2}/_{5}$ $^{1}/_{5}$

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
57	″	76	76	son uniq

No 3. — T 10°.

Diam. de l'orifice sonore. 7mm,5
Épaisseur de la plaque... 2mm

Le tuyau renversé ne sonne pas.

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
99	″	129	128	$^{2}/_{3}$ $^{1}/_{3}$ Beau son.
335 à 340	″	″	″	$^{5}/_{9}{}^{4}$ $^{4}/_{9}$

No 5. — T 15°.

Diam. de l'orifice sonore. 5mm,5
Épaisseur de la plaque... 4mm

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R
82	15	107	106	$^{5}/_{9}{}^{2}$ $^{4}/_{9}$
170	30	224	229	$^{3}/_{5}{}^{2}$ $^{2}/_{5}$
34	″	44	42	$^{2}/_{9}$ $^{1}/_{9}$

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
380 à 400	″	524	512	$^{2}/_{3}{}^{4}$ $^{1}/_{3}$
57	50	76	76	$^{2}/_{5}$ $^{1}/_{5}$
41	″	54	54	$^{2}/_{7}$ $^{1}/_{7}$

TUYAU CONIQUE EN ZINC.

Longueur.. 1062^{mm} Petit diamètre.. 23^{mm} Grand diamètre.. 100^{mm}

SÉRIE F.

N° 1. — T 10°.

Diam. de l'orifice sonore. 5^{mm},5
Épaisseur de la plaque... 4^{mm}

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R
440	″	580	579	$^{3}/_{11}{}^{2}$ $^{2}/_{11}$
292	″	385	388	$^{4}/_{11}$ $^{3}/_{11}$
220	″	290	290	$^{3}/_{11}$, $^{2}/_{11}$
172	″	225	226	$^{2}/_{9}$ $^{1}/_{9}$
142	″	187	193	$^{2}/_{11}$ $^{1}/_{11}$
121	″	161	162	$^{2}/_{18}$ $^{1}/_{18}$
107	″	142	142	$^{2}/_{15}$ $^{1}/_{15}$

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
545	″	708	708	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$
321	″	421	424	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$
231	″	203	203	$^{2}/_{7}$ $^{1}/_{7}$

N° 2. — T 10°.

Diam. de l'orifice sonore. 7^{mm},5
Épaisseur de la plaque.. 2^{mm}

Tuyau renversé.

L	P	Oo	Oc	R	
440	5	580	579	$^{6}/_{11}$ $^{5}/_{11}$	$^{3}/_{11}{}^{2}$ $^{2}/_{11}$
292	10	187	193	$^{2}/_{11}$ $^{3}/_{11}$	
219	30	287	290	$^{6}/_{11}$ $^{2}/_{11}$	
173	40	226	225	$^{2}/_{9}$ $^{1}/_{9}$	

Tuyau droit.

L	P	Oo	Oc	R
546	11	715	718	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$
321	25	421	424	$^{2}/_{8}$ $^{1}/_{8}$
231	40	203	203	$^{2}/_{7}$ $^{1}/_{7}$

§ V. — Il résulte des faits qui précèdent que les tuyaux coniques obéissent aux mêmes lois que les tuyaux cylindriques, et que pour expliquer les phénomènes sonores que j'ai étudiés, il faut faire intervenir la réaction des parties vibrantes qui concourent à leur production, c'est-à-dire l'influence mutuelle de la veine gazeuse et de l'air du tuyau.

Savart a parfaitement prouvé, par ses belles expériences sur les mouvements simultanés de deux pendules, et par ses recherches sur les battements des corps sonores, que la réaction de deux corps en vibration trouble le rapport de leurs oscillations, qui n'ont plus la même durée lors-

qu'ils sont soumis à une action mutuelle ou lorsqu'ils oscillent et vibrent isolément.

Les différences qui existent entre les nombres de vibrations de deux corps se mouvant séparément ou pouvant se communiquer leurs vibrations, dépendent de plusieurs éléments, de plusieurs actions qu'il est difficile de soumettre à une loi générale.

Ces différences sont d'autant plus grandes, que les réactions peuvent s'effectuer plus facilement.

Lorsqu'en fermant partiellement un tuyau conique, on obtient facilement des sons qu'il est difficile et souvent impossible de produire en le laissant ouvert, il faut nécessairement admettre qu'on facilite, par l'occlusion, la réaction des parties vibrantes, en modifiant les conditions de l'ébranlement de la masse gazeuse.

Les sons des tuyaux cylindriques et coniques ouverts et les mouvements vibratoires qui les engendrent, ne confirment pas les théories mathématiques.

La solution du problème physique que j'ai étudié exige des données que les géomètres ont toujours négligées; il est donc impossible d'établir aucune comparaison entre la théorie et l'expérience.

Si les phénomènes physiques sont soumis à des lois invariables qui doivent trouver leur plus simple et leur plus complète expression dans une théorie qui les embrasse toutes, il ne faut, pour fonder cette théorie mathématique, omettre aucune des forces, aucune des influences qui concourent à l'accomplissement d'un fait naturel.

Les actions moléculaires présentent dans leur étude plus de difficultés que les phénomènes astronomiques dont les lois, fondées sur des bases certaines, ont pu être prédites et réglées par les géomètres.

La physique moléculaire n'a pas encore atteint, comme l'astronomie, ce degré de perfection qui permet aux mathématiciens d'introduire dans leurs calculs toutes les causes

qui agissent pour modifier les propriétés des corps; souvent même, pour simplifier les problèmes, ils sont obligés d'en négliger quelques-unes, et c'est ce qui explique ce désaccord entre les théories physiques et les théories mathématiques.

Malgré leur constitution solide, liquide ou gazeuse, tous les corps sont soumis à des lois générales qui comprennent celles qui régissent les vibrations longitudinales; et cependant il résulte de recherches que j'ai entreprises sur ce sujet que les vibrations longitudinales des corps solides, pris en fils très-fins, présentent seules un accord remarquable avec la théorie de Bernoulli.

Dans ce cas particulier, les données du problème physique et du problème mathématique sont les mêmes.

Pour exciter, au contraire, les vibrations longitudinales des gaz et des liquides, les physiciens et les géomètres se placent dans des conditions très-différentes: il devient alors impossible d'établir aucune comparaison entre les résultats qu'ils obtiennent.

Nous devons considérer maintenant comme une approximation insuffisante les principes de la coexistence et de la superposition des petits mouvements.

La réaction des mouvements vibratoires, dans un système de corps, est un fait de la plus haute importance; son étude exercera une puissante influence sur les progrès de la physique, et je continuerai à suivre une route nouvelle ouverte par Savart.

M. Zamminer, dans une Note adressée à l'Académie des Sciences de Paris (1), a fait connaître les résultats des expériences qu'il a exécutées sur des tuyaux cylindriques et coniques.

Avant de publier des recherches entreprises depuis longtemps sur les tuyaux coniques et sur les tuyaux à cheminée,

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 26 novembre 1855.

je désirais prendre connaissance complète du Mémoire de M. Zamminer qui a été récemment publié (1).

J'espérais trouver, dans cette nouvelle publication du physicien allemand, une discussion des méthodes, des résultats de ses prédécesseurs. J'attendais avec impatience de nouveaux moyens d'observation, un nouveau procédé infaillible pour fixer les nœuds de vibration des tuyaux sonores : mes espérances ont été bien trompées.

Sur mes travaux, l'auteur se contente de dire : « Nous » passerons sous silence les nombreux résultats que Mas- » son a déduits d'une grande quantité d'observations maté- » rielles, parce que ce physicien n'est pas parti d'un » point de vue théorique exact. » Singulière manière d'apprécier des faits et des expériences nombreuses, et de discuter un travail qui condamnait à l'avance tous les procédés d'observation employés par M. Zamminer!

Je ne puis donner beaucoup de développements à une critique d'un travail que je ne crois pas destiné à exercer quelque influence sur les progrès scientifiques ; cependant il me paraît nécessaire de ne pas laisser introduire dans la science des idées erronées et des faits inexacts.

M. Zamminer a employé, pour faire vibrer ses tuyaux et déterminer les nœuds de vibration, des procédés que j'ai dû rejeter par des motifs que j'ai exposés dans mon premier Mémoire (2) ; aussi M. Zamminer a-t-il été conduit à des résultats reconnus depuis longtemps inexacts par tous les physiciens. Il trouve par exemple, page 187, que dans un tuyau cylindrique qui donne son ton fondamental, le nœud est au milieu de ce tuyau. Les expériences de Bernoulli (3) et les recherches consciencieuses de Dulong (4) ont depuis longtemps fait justice de cette assertion.

(1) *Annalen der Physik und Chemie*, von J. Poggendorff, 1856, n° 2, p. 173.

(2) *Annales de Chimie et Physique*, 3e série, tome XL.

(3) Mémoire déjà cité.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI.

En citant une expérience de M. Zamminer, nous donnerons une idée de l'exactitude de ses conclusions.

Un tuyau de laiton de 501 millimètres de long sur 25 millimètres de diamètre, donnant son deuxième harmonique, a fourni, pour la distance des nœuds à l'embouchure, les valeurs suivantes :

$36^{mm},8$ $251^{mm},5$ $465^{mm},15$ 501^{mm}

Les longueurs des divisions du tuyau étaient donc

$36^{mm},8$ $214^{mm},7$ 214^{mm} $35^{mm},5$

M. Zamminer néglige les portions extrêmes, et conclut qu'on doit regarder le tuyau comme partagé en concamérations égales, qu'il prend pour longueur de l'onde dans le tuyau. Les expérienees de Dulong donnent des demi-concamérations finales, qui sont presque égales à la moitié des distances entre deux nœuds, et qu'il n'est plus permis de passer sous silence.

La longueur d'onde ainsi obtenue par M. Zamminer est plus courte que l'onde réelle correspondant au son du tuyau; elle varie avec les diamètres des tubes, et, par une formule empirique, le physicien allemand accorde la théorie avec l'expérience, et prétend soumettre les vibrations des tuyaux à une formule d'interpolation, oubliant que ces formules ne rendent que ce qu'on y met, et ne peuvent s'appliquer qu'aux tuyaux employés par M. Zamminer. Il est remarquable que dans sa formule ce physicien introduit seulement le diamètre du tube, et ne tient aucun compte des dimensions de l'embouchure, ou de la partie fermée par son mode d'excitation sonore.

Nous regrettons de ne trouver aucune idée théorique dans cette partie du travail de notre compétiteur, qui aurait pu soutenir que les tuyaux étaient partagés par les nœuds en parties égales, et que la vitesse du son n'était pas la même dans un tuyau et dans un milieu gazeux indéfini.

Le premier fait est complétement inexact : le second a été examiné par quelques physiciens et par Dulong lui-même pour expliquer cette altération des concamérations qu'il avait mesurées avec soin (1).

J'ai adopté sur ce second point les opinions de Bernoulli, Poisson, Duhamel et Dulong; et je pense que la vitesse du son est la même dans un tuyau et un air indéfini, ce que M. Zamminer doit admettre lui-même pour ne pas se contredire dans ses recherches sur les tuyaux coniques.

Des idées théoriques et non pas des expériences, comme on aurait pu le croire en lisant sa Note, ont conduit M. Zamminer à une méthode simple et ingénieuse pour calculer les lois des tuyaux coniques. Les formules qu'il a communiquées à l'Académie sont les mêmes que nous avons extraites du Mémoire de M. Duhamel, ainsi que le savant allemand l'a reconnu lui-même à la fin de son Mémoire.

Les expériences de M. Zamminer sur six tuyaux coniques de *même longueur* ayant confirmé ses déductions théoriques, je suis de nouveau en désaccord complet avec lui.

Je ne suis parti, je l'avoue, pour les tuyaux cylindriques comme pour les tuyaux coniques, d'aucune idée théorique, et j'ai cherché simplement la solution d'un problème physique, avec l'expérience pour guide.

J'ai étudié avec soin et séparément le rôle de toutes les influences auxquelles se trouvent soumises les vibrations des colonnes d'air de forme et de dimension quelconques, et je suis arrivé à des résultats qui ne confirment aucune des théories admises jusqu'à ce jour.

Si, pour expliquer les sons rendus par des tuyaux, j'ai admis un nouveau principe; si, pour faire disparaître de nombreuses anomalies, je me suis appuyé sur un fait qui me paraît incontestable, je n'ai pas la prétention de croire

(1) Mémoire cité.

que j'ai définitivement résolu la question et établi la théorie des tuyaux sonores, qui exige encore des expériences exactes sur la position des nœuds. Je désire voir mes expériences soumises à de nouvelles épreuves, et je serai heureux de fournir aux savants des éléments d'une nouvelle et complète explication des mouvements vibratoires des fluides élastiques.

Je n'ai rien à redouter des attaques de M. Zamminer, et je maintiens dans leur intégrité mes observations et leurs conséquences.

MÉMOIRE SUR UN NOUVEAU PROCÉDÉ D'EXTRACTION DU SUCRE DE TOUS LES VÉGÉTAUX (1);

PAR M. E.-J. MAUMENÉ,
Lauréat de l'Académie.

Présenté à l'Académie des Sciences le 25 mars 1856.

I. Les procédés d'extraction du sucre des végétaux sont aujourd'hui bien imparfaits encore, puisque, malgré tous les perfectionnements, chimiques ou autres, on n'obtient pas en moyenne plus de la moitié du sucre contenu dans la betterave et plus du tiers de celui que renferme la canne. 1 000 kilogrammes de betterave contenant en réalité 100 kilogrammes de sucre proprement dit, n'en fournissent pas ordinairement plus de 50 à 55 dans les meilleures maisons, et 1 000 kilogrammes de cannes où il existe 200 à 210 kilogrammes de sucre ne rendent pas plus de 60 à 65 kilogrammes dans les plus parfaites conditions.

(1) Le Mémoire de M. Maumené contient des observations intéressantes qui ont engagé les rédacteurs des *Annales de Chimie et de Physique* à l'insérer dans leur Recueil, mais ils déclarent s'abstenir de tout jugement sur la valeur de ce travail au point de vue industriel. R.

II. Parmi les causes nombreuses d'un déficit aussi regrettable, il en est une dont la science possède le secret, mais dont on n'a pas apprécié jusqu'ici la véritable importance : c'est l'altération lente du sucre par l'eau froide, altération d'où résulte une formation croissante de sucre interverti.

Dans les betteraves, dont je m'occuperai d'abord, cette formation est doublement fâcheuse : d'une part, elle est une perte de sucre cristallisable, perte qui devient très-grande dans les racines le mieux conservées, à la fin des campagnes, et dont la réparation est impossible; en outre, la production du sucre interverti est la source principale et presque unique des difficultés singulières et jusqu'à présent mal expliquées du travail des jus.

Il est aisé d'en fournir la preuve.

III. Je commencerai par citer les faits relatifs à l'action de l'eau froide sur le sucre. On doit cette importante découverte à M. Biot, qui en a fait tant d'autres. Ce savant illustre a vu les dissolutions sucrées dont il observait la faculté rotatrice, cesser peu à peu leur action dextrogyre et donner, après un temps plus ou moins long, tous les signes d'une inversion complète (1). A son instigation, M. Bouchardat fit une étude spéciale de ce phénomène, et confirma les premiers aperçus de M. Biot. Plus tard, et sans connaître ces faits, j'ai eu l'occasion de faire les mêmes remarques (2); enfin de son côté M. Béchamp est parvenu au même résultat (3). Ainsi le sucre le plus pur, dissous dans l'eau parfaitement distillée, ne se conserve point (4) : il se change complétement à la longue en sucre interverti. Voici des nombres :

---

(1) *Répertoire de Pharmacie*, novembre 1851.

(2) *Comptes rendus de l'Académie*, 6 novembre 1854.

(3) *Comptes rendus de l'Académie*, 19 février 1855.

(4) J'ai pris la précaution de laver le sucre, pulvérisé finement, avec de l'alcool absolu pour enlever la matière grasse.

NATURE DU SUCRE.	POIDS de sucre dans 100 centimètres cubes.	ROTATION Primitive. DATE.	Température.	Long. du tube.	Sens de la rotation.	Au bout de	Température.	Long. du tube.	Sens de la rotation.	NOMS DES OBSERVATEURS.	REMARQUES.
Canne.	?	Juin 1835.	?	?	?	110 mois. (15 août 1844.)	?	mm 104,5	0	Bouchardat.	
Le même.	?	Id.	?	?	?	192 mois. (1 juin 1851.)	?	104,5	26°,0 ↖	Bouchardat.	Pas de cristallisation ; acides formique et acétique.
Canne.	?	?	?	?	?	? (24 mai 1840)	?	78,0	0	Kane chez M. Biot.	Dépôt de glucose sur du sucre cristallisé.
Le même.	?	?	?	?	?	? (15 août 1844.)	+15,0	104,5	29,0 ↖	Bouchardat.	Inversion presque complète.
Le même.	?	?	?	?	?	(31 mai 1851.)	+15,0	104,5	23,0 ↖	Bouchardat.	REVIENT VERS ↗.
Candi blanc. . . . . . (Origine inconnue.)	gr 16,35	4 janv. 1854.	+11°	200	100°,00 ↗	9 mois. (6 octobre 1854.)	+12,6	200,0	22,0 ↗	Maumené.	Moisissure légère.
Autre. . . . . (Origine inconnue.)	16,35	Id.	+11°	200	100,00 ↗	Id.	+12,6	200,0	23,0 ↗	Maumené.	Moisissure légère
Sucre en pain. . . . . (Origine inconnue)	16,35	Id.	+11°	200	98,5 ↗	Id.	+12,6	200,0	31,5 ↖	Maumené.	Moisissure un peu plus forte.
Autre. . . . . (Origine inconnue.)	16,35	Id.	+11°	200?	96,5 ↗	Id.	+12,6	200,0	88,0 ↗	Maumené.	Moisissure légère.
Canne. . . . . (Origine inconnue.)	16,35	16 mai 1854.	+15°	200	23,88 ↗	8 mois 1/2 (8 février 1855.)	+ 4,5	200?	7,8 ↗	Béchamp.	Moisissure au bout d'un mois.

IV. Cette altération a-t-elle lieu dans la betterave?

A priori nous pouvons, je crois, répondre affirmativement. En effet, la racine enlevée de terre et débarrassée de ses feuilles, ainsi que du collet, cesse de vivre et devient un *flacon d'eau sucrée.* Le sucre y est soumis à l'influence de l'eau froide, et assurément cette influence n'est pas diminuée par les matières étrangères dont l'une au moins peut devenir un ferment très-actif.

Mais consultons l'expérience, et nous la verrons décider en faveur de la théorie. Une betterave, prise au milieu d'un tas conservé dans une cave, et restée saine, à l'abri de toute meurtrissure, a été examinée le 18 avril 1855, environ six mois après l'arrachage. Séchée tout entière dans le vide par l'acide sulfurique, elle a pesé 59 grammes. Traitée à plusieurs reprises par l'alcool à 85 centièmes, elle a fourni par la concentration au moyen de la chaux dans le vide $13^{gr},78$ de sucre cristallisé. La solution alcoolique distillée nous a donné $27^{gr},36$ d'un résidu soluble dans l'eau, visqueux, d'une mélasse en un mot, et le saccharimètre a montré $25^{gr},70$ de sucre interverti calculé d'après le pouvoir $\frac{38}{100}$ ↖. Cette betterave avait à peine germé : on en traite couramment de beaucoup plus avancées dans les fabriques. Ainsi le sucre n'est pas à l'abri dans la betterave la plus saine : en six mois il peut être aux deux tiers interverti. Je crois inutile de citer d'autres résultats, un peu moins tranchés, mais concordants.

V. Cette modification du sucre, trop peu connue, présente un intérêt extrême : d'abord elle nous oblige à reconnaître une erreur générale et pourtant très-profonde ; on ne pourra plus maintenant confondre une betterave saine, mais vieille, avec une betterave *intacte* : sans aucune meurtrissure et en dehors de l'action des ferments, la racine s'altère de plus en plus à mesure qu'on s'éloigne du moment de la récolte. Le sucre cristallisable disparaît peu à peu ; l'influence de l'eau et du temps suffit pour l'intervertir.

On ne songera donc plus à le trouver en proportion d'un dixième, dans une betterave vieillie, comme le premier jour.

VI. Ensuite la production du sucre interverti nous donne la clef des difficultés singulières de la cuisson des jus. La théorie de cette opération est aujourd'hui l'un des plus frappants exemples du contraste souvent offert, dans les études humaines, par la grandeur des efforts et la petitesse du succès. Je ne l'examinerai pas en détail : il suffit de rappeler en peu de mots les points essentiels.

Comme chacun sait, à mesure que le jus (déféqué parfaitement, je suppose) est soumis à l'évaporation, on le voit se colorer plus ou moins fortement, et il est impossible en général de le concentrer entièrement sans le filtrer une ou plusieurs fois sur du noir. On attribue cette coloration à une décomposition du sucre cristallisable, et on accorde sans hésiter le pouvoir d'opérer cette décomposition, même à la chaux, dont on connaît bien pourtant l'innocuité à ce sucre. Plusieurs chimistes, il est vrai, parlent de la destruction du sucre *incristallisable*; mais ceux-là même n'ont pas établi de différence entre les deux sucres, et ont cru pouvoir expliquer la perte du sucre cristallisable en admettant sa décomposition par des influences dont aucune n'a été démontrée directement.

VII. Je puis expliquer aisément cette altération toujours renaissante des jus ou sirops, cette coloration brune continuellement reproduite par la chaleur et dont on ne triomphe qu'à force de noir. Elle est due à l'action de la chaux, non pas sur le sucre proprement dit, ce qui est impossible, mais sur le sucre *interverti* (qu'il ne faut pas confondre avec le sucre *incristallisable*). On sait combien ce sucre interverti reçoit facilement l'action de la chaux ou des autres bases alcalines, et on peut reproduire avec un des saccharates provenant de cette action tous les phénomènes observés pendant la cuite.

M. Dubrunfaut a signalé le premier les circonstances de la formation des saccharates de chaux avec le sucre interverti, et la facile destruction des deux séries de sels par l'influence de la chaleur, de l'air et de l'eau (1). Je me bornerai à citer un des résultats : on délaye du sucre interverti dans l'eau pure et on ajoute de la chaux en bouillie ; la chaux se dissout d'abord, et, au bout de quelques minutes, le liquide à peu près éclairci se prend en masse avec un dégagement de chaleur prononcé. J'ai, de mon côté, reconnu ces faits et plusieurs autres dont j'aurai l'honneur d'offrir le détail à l'Académie dans un autre Mémoire. Je me contenterai de faire observer que la masse cristallisée en aiguilles fines, dont il vient d'être question, peut être exprimée, puis séchée hors du contact de l'air, et donner ainsi un saccharate entièrement blanc (2). L'action de la chaleur sur ce sel est très-grande ; il ne faut pas plus de 40 ou 45 degrés au-dessus de 0 pour le modifier d'une manière complète et le rendre entièrement noir. Ainsi la chaleur du soleil, en se concentrant naturellement dans un flacon ou dans un tube rempli de sel, le change entièrement en un produit *brun-noir*, qui est le kalisaccharate de chaux obtenu par M. Peligot. A plus forte raison l'eau bouillante le colore-t-elle promptement ; mais il faut dans tous les cas un temps plus ou moins long pour amener une modification complète, et si, après un commencement d'altération, après le développement d'une couleur brune très-foncée, on fait disparaître cette coloration par le noir d'os, on peut, en le faisant bouillir de nouveau, reproduire une

---

(1) *Répertoire de Pharmacie*, août 1849.

(2) Le sucre interverti a été préparé de la manière suivante : 500 grammes de sucre candi, lavé à l'alcool, ont été dissous dans 2 litres d'eau. La liqueur a reçu 1 centimètre cube de HCl, 7 HO, et en quatre heures au bain-marie bouillant l'inversion a été complète. On enlève HCl par le poids équivalent d'Ag O ; on filtre, on ajoute quelques gouttes d'acide HS en dissolution aqueuse ; on filtre de nouveau, et on évapore au bain-marie.

seconde action et un second développement de couleur, etc., absolument comme dans l'évaporation d'un sirop.

VIII. Cette altération a lieu, pour le sucre interverti pur, sous la seule influence des sels calcaires à acides organiques (malate de chaux, etc.) quand la température dépasse 100 degrés. Aussi ne paraît-elle pas diminuée quand on sature le mélange de saccharates calcaires (formés par le sucre interverti), au moyen de l'acide carbonique, et quand on ajoute même une petite proportion de malate calcaire. C'est encore ce qui a lieu dans les jus de betterave.

IX. L'action de la chaux sur le sucre interverti peut même se produire avec les carbonates calcaires. Un peu au-dessous de 100 degrés l'acide carbonique se dégage, et le kalisaccharate brun-noir se développe comme avec les saccharates purs.

X. Il faut si peu de matière pour donner une couleur brune très-foncée à de grands volumes de liquide, qu'il est impossible de cuire sans coloration un jus de betterave déféqué de la manière la plus parfaite, quand ce jus renferme la plus petite proportion de sucre interverti.

XI. Nous pouvons maintenant indiquer sans peine le remède si longtemps cherché pour éviter la coloration des cuites: ce remède consiste à ne pas laisser produire de sucre interverti dans les jus. Or il serait impossible d'éviter sa présence en conservant les betteraves comme on le fait aujourd'hui : malgré tous les soins ce sucre prend naissance, et en grande proportion, à mesure de l'avancement des campagnes. Les faits cités plus haut le prouvent, et on le voit bien dans les fabriques par la longue expérience des mauvais résultats obtenus avec les racines conservées.

Il faut donc agir le plus tôt possible sur la betterave, pour empêcher toute altération du sucre cristallisable qui s'y trouve seul au moment de la maturité.

XII. Cette seconde partie du problème est facile à résoudre comme la première. En effet, puisque les betteraves en-

tières ne peuvent conserver leur sucre, il ne faut point songer évidemment à y introduire un agent préservateur; c'est dans leur jus que nous devons placer la sauvegarde contre toute altération du sucre, et cette sauvegarde nous la trouverons dans la chaux avec tous les avantages désirables.

Nous devons entrer à ce sujet dans quelques détails. La mobilité des éléments du sucre disparaît à l'instant quand on le mélange avec la chaux en proportion suffisante pour former un saccharate. Beaucoup de chimistes se sont occupés de cette question. Daniell ayant vu le sucre changé en une matière gélatineuse dans une solution de saccharate calcaire au bout de neuf à douze mois, on avait d'abord admis une action décomposante de la chaux sur le sucre (1). Mais après l'examen de M. Pelouze, l'erreur de Daniell fut reconnue (2). Plus tard M. Braconnot décrivit les altérations d'un saccharate conservé durant quatre années et dans lequel le sucre avait produit des acides acétique, malique, oxalique (3). M. Dubrunfaut fit connaître ensuite un fait contraire : il possédait du saccharate de chaux conservé depuis vingt-cinq ans et dans lequel le sucre n'avait pas subi la moindre altération (4). M. Bouchardat rapporte encore les faits suivants : une solution de sucre de canne dans 4 parties d'eau, avec un excès de chaux, fut exposée dans un flacon bien bouché pendant soixante-trois jours à la température de 60 degrés; à cette époque, le liquide surnageant saturé par l'acide sulfurique a donné *des cristaux*

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome X, page 219.

(2) Je cite ici l'assertion de M. Kulhmann (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LIV, page 323), sans avoir pu trouver le travail de M. Pelouze où la rectification du travail de Daniell serait insérée. Dans ses recherches sur la betterave (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XLVII, page 409) M. Pelouze admet qu'un excès de chaux décompose le sucre d'après Daniell et M. Becquerel.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXVIII, page 337.

(4) *Comptes rendus*, 7 avril 1851.

de sucre. Une pareille solution conservée à froid pendant plus de huit mois, saturée et évaporée, a donné des cristaux (1).

De toutes ces publications, une seule est catégorique pour établir l'inaltérabilité du saccharate de chaux, c'est celle de M. Dubrunfaut. Celle de M. Bouchardat prouve une conservation sans démontrer qu'elle soit complète. Les expériences de Daniell, de M. Becquerel et de Braconnot sont défavorables : mais les premières ont été faites avec du sucre impur; il en a été très-probablement de même dans celles de Braconnot, et quant à M. Becquerel, il a fait agir l'électricité, ce qui nous permet de passer outre.

Les expériences de M. Dubrunfaut laissaient, je crois, encore à désirer pour établir la conservation parfaite du sucre uni à la chaux dans une solution aqueuse. En effet, ce savant ne dit pas quel sucre a été mis en usage, quelle chaux lui est unie, et on pourrait sans injustice mettre en doute le résultat, en l'attribuant à quelque matière étrangère. Ces motifs m'ont fait étudier la question avec le plus grand soin, et, si je ne me trompe, j'ai, le premier, donné la preuve de la complète inaltérabilité du saccharate calcaire dans mon travail du 6 novembre 1854, en montrant que le mélange de 16^{gr},35 de sucre pur et 12 de chaux également pure, dissous dans assez d'eau pour atteindre le volume de 100 centimètres cubes, a donné 53°$\swarrow$ en octobre, exactement comme en janvier de la même année (2).

XIII. La stabilité du sucre en présence de la chaux et de l'eau est donc entièrement démontrée pour le cas où la dissolution ne renferme aucune autre matière; mais il fallait savoir encore ce que deviendrait le saccharate dans une

(1) *Répertoire de Pharmacie.*

(2) J'ai fait depuis cette époque plusieurs observations analogues; je ne crois pas utile de les rapporter.

liqueur chargée de corps étrangers, comme le jus de betterave. A priori je n'ai rien vu de suspect : la chaux formant avec le sucre une combinaison très-stable et le saccharate ayant seulement en outre le contact de substances dont l'alcali détruit la vie organique, j'ai pensé qu'un excès de chaux aurait uniquement pour effet :

1°. D'empêcher la production de tous les ferments, ce qui est bien connu;

2°. D'opérer tout au plus une combustion lente des produits azotés, en formant de l'ammoniaque et des *résidus* capables de s'unir à la chaux;

3°. De dégager l'ammoniaque des sels ammoniacaux;

4°. De mettre en liberté la potasse et la soude des sels qui en renferment.

Aucune de ces conditions n'est mauvaise : la première est un gage assuré de conservation; la seconde et la troisième concourraient indirectement au même but, l'ammoniaque libre ayant autant de puissance que la chaux pour obvier à l'inversion du sucre; la dernière n'a rien de plus important.

XIV. Fort de ces considérations et du résultat obtenu par M. Kulhmann sur du jus déféqué (1), j'ai entrepris de conserver les jus *bruts*, avec une entière confiance, et la réussite la plus complète a justifié et même dépassé mon espoir. Je puis aujourd'hui présenter à l'Académie les résultats les plus satisfaisants d'une expérience déjà longue, même dans des proportions industrielles.

XV. J'ai d'abord préparé des jus de betteraves blanches et rouges, en y ajoutant des quantités de chaux comprises entre 5 pour 100 et $\frac{1}{2}$ pour 100 (2). Ces liquides enfermés dans des flacons bouchés en liége ont été livrés à eux-mêmes. Ceux

---

(1) On peut conserver le jus déféqué dans des vases fermés (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LIV, page 323).

(2) La chaux a été employée éteinte en poudre dans presque tous les cas.

que je mets sous les yeux de l'Académie remontent à plus d'une année (18 mars 1855). Ils ont subi toutes les variations de température de cet été, qui en a offert de très-grandes; en outre, les uns ont reçu l'action de la lumière, d'autres ont été conservés dans une obscurité profonde. De ceux qui contenaient depuis 5 jusqu'à 2 $\frac{1}{2}$ pour 100 de chaux, aucun n'a présenté la moindre altération de son sucre (1). Tous ont subi la modification curieuse et prévue des matières azotées ou la *défécation à froid;* il s'y est formé peu à peu un dépôt blanc insoluble, composé de chaux et des résidus non étudiés de ces matières. Tous ont laissé dégager de l'ammoniaque, peu sensible dans certains flacons, en raison des faibles masses employées. Au bout d'un temps si considérable, leur odeur est parfaitement celle du jus récemment préparé. Les essais chimiques ou physiques s'accordent à prouver leur conservation parfaite et leur amélioration; ils sont en partie déféqués. Après la saturation de leur chaux et la défécation complète dont je parlerai plus loin, l'action rotatoire est la même que les premiers jours à très-peu de chose près, elle m'a paru plus grande en général, mais au plus d'un demi-degré, ce qui s'accorde avec la disparition des matières albuminoïdes. L'évaporation même à feu nu et à très-grand feu ne les colore pas; il ne se fait point d'écume sensible sur le sirop obtenu sans noir. Enfin la cristallisation commence avec le refroidissement et laisse une faible proportion de mélasse, facile à séparer, dépourvue de couleur brune et formée presque uniquement des sels de potasse et de soude (2).

XVI. Je me hâte d'ajouter à ces résultats ceux qui sont obtenus dans plusieurs fabriques en opérant sur une grande échelle. A ma demande, un certain nombre de fabricants

(1) Aujourd'hui, 15 août 1856, après dix-sept mois et deux étés, leur conservation est la même.

(2) J'ai rendu témoins de ces résultats un grand nombre de fabricants, à Reims, à Paris et à Lille.

ont commencé des essais. Je citerai avec grand plaisir et par date : MM. Devivaise, à Anisy-le-Château (Aisne) ; A. Perier, à Flavy-le-Martel ; Thery, Thery-Privat, à Seraucourt (même département) ; Bonzel frères, à Haubourdin, et Crespel-Lecreux et Corenwinder, à Quesnoy-sur-Deule (Nord) ; Lefebvre frères, à Mons-en-Pevèle (même département). Chez MM. Thery, la quantité de jus mise en expérience dépasse 48 hectolitres ; la conservation remonte au 19 janvier de cette année ; elle a été pratiquée dans des bacs en tôle et en bois. La défécation à froid s'est opérée comme dans mes flacons. MM. Perier et Thery m'écrivaient à la date du 5 février :

« J'ai reconnu qu'ils exhalaient toujours une odeur ammoniacale, mais que cependant leur apparence était bonne » et satisfaisante. Ils ressemblent absolument à des jus déféqués.... Vous remarquerez que le dépôt tombe comme » dans les défécations. »

Chez MM. Crespel-Lecreux et Corenwinder la conservation a lieu avec 3 pour 100 de chaux ; chez MM. Bonzel, avec 2 pour 100 seulement.

XVII. En grand, l'odeur ammoniacale est très-prononcée et il en résulte un avantage digne de remarque. Les citernes n'ont pas besoin d'être hermétiquement fermées ; l'ammoniaque empêche l'accès de l'air et de l'acide carbonique. Les jus ne montrent à leur surface aucune trace de carbonate de chaux. On ne saurait imaginer la stupéfaction de presque toutes les personnes qui ont assisté à ces expériences, tant on est habitué à regarder la conservation du jus brut comme absolument impossible.

XVIII. L'inaltérabilité des jus ainsi démontrée, nous devons suivre désormais une marche nouvelle pour la fabrication. Dans l'impossibilité de conserver les betteraves entières, il faudra bien évidemment adopter la méthode de conservation des jus. On est conduit par tout ce qui précède aux indications suivantes :

On râpera les betteraves le plus promptement possible

après l'arrachage fait en pleine maturité; on y ajoutera la chaux nécessaire pour former le saccharate le plus basique ($C^{12}H^{11}O^{11}$, $3CaO$, d'après M. Peligot) et même un peu plus de cet alcali pour en obtenir la plus grande action sur les matières étrangères. (Le jus renferme, terme moyen, 10 à 10,5 pour 100 de sucre cristallisable et seul; j'ai vérifié cette détermination obtenue par tous les chimistes, à cause de son extrême importance dans l'étude du nouveau procédé. De nombreuses expériences, faites avec l'alcool et la chaux dans le vide, m'ont fourni 10,64 en moyenne. La proportion de la chaux devant être à peu près la moitié de celle du sucre, sera donc 5 pour 100 de la betterave ou du jus.) Le jus chaulé au sortir des presses, pour réserver la pulpe, sera mis en conserve dans des citernes et abandonné à lui-même.

XIX. Le jour où l'on voudra procéder à l'extraction du sucre, on terminera la défécation (si elle n'est pas complète) d'une manière bien simple : on fera monter par exemple 10 hectolitres de jus à 5 pour 100 dans une chaudière où l'on saturera les $\frac{9}{10}$ de la chaux par un acide capable de la précipiter exactement; il ne restera plus ainsi que le $\frac{1}{10}$ de la quantité d'alcali primitive (à très-peu près), c'est-à-dire $\frac{1}{2}$ pour 100 du jus, comme dans une défécation ordinaire. On portera lentement au bouillon; le dépôt et les écumes se produiront comme d'habitude en laissant un jus limpide. On peut employer l'acide carbonique, le phosphorique et à la rigueur le sulfurique, etc.; les deux derniers seraient versés doucement et en agitant vivement la liqueur pour éviter toute inversion, contre laquelle on sera du reste protégé par l'excès de chaux. L'acide carbonique est le plus avantageux, il donne un carbonate pulvérulent, dense, à très-peu près insoluble; il ne peut exercer aucune action sur le sucre; enfin il est facile de le manier sans danger. Pour l'employer, on fera monter seulement 9 hectolitres de jus dans l'appareil de saturation et on en précipitera complétement la chaux; alors on ver-

sera le dixième hectolitre et on fera chauffer au bouillon. Si la conservation a duré quelques mois, il suffira de traiter tout par l'acide et de porter à l'ébullition.

Le jus ainsi déféqué pourra être évaporé, *d'un seul coup et sans noir,* et le sirop versé dans les bacs pour cristalliser.

XX. Reste la question économique.

Au premier abord, on croirait devoir la distinguer entièrement de la théorie, mais après examen on trouve une liaison tellement intime entre les indications scientifiques et leurs conséquences industrielles, que l'Académie me permettra, je l'espère, de lui soumettre mes appréciations sur un sujet d'une aussi grande importance.

XXI. Il n'est pas difficile d'apercevoir les avantages de la nouvelle méthode. La conservation de la matière première étant parfaitement assurée, les fabricants trouveront d'abord deux avantages certains. Le premier sera de pouvoir extraire depuis le commencement jusqu'à la fin des campagnes la même proportion du sucre cristallisable contenu dans la betterave. Le second sera de porter cette proportion à peu près au maximum, c'est-à-dire à la presque totalité du sucre dissous dans les jus.

Le premier avantage est évident, car le travail restera bien entièrement le même d'un bout à l'autre des campagnes, même quand on en prolongerait la durée jusqu'à l'année entière, ce qui est parfaitement possible dans cette méthode et rendrait la fabrication continue.

Le second avantage n'est pas moins réel, mais il a besoin d'être expliqué. Dans la méthode actuelle, la perte du sucre cristallisable ne résulte pas seulement de l'inversion qui ne peut être évitée dans les racines conservées, et de la destruction causée par les ferments ; elle vient encore de la nécessité d'employer une masse énorme de noir pour décolorer le kalisaccharate brun, dont la formation reste également inévitable au sein d'une liqueur chargée de sucre interverti. L'emploi du noir entraîne une perte considé-

rable de sucre cristallisable, car les lavages n'en font point sortir du sucre intact, mais bien du sucre plus ou moins interverti. Le fait est bien connu, du reste, et je n'en exagère point la portée en fixant de 1 à 2 pour 100 du jus la perte due à cette cause. Dans ma méthode, le noir pourra être supprimé, presque entièrement au moins, de l'avis même des fabricants chez lesquels ont eu lieu les premières expériences, et il en résultera une très-forte augmentation du rendement, comparé même à celui des premières et meilleures journées de campagne dans la méthode actuelle. En outre, la défécation, commencée dans les citernes, déterminant la séparation d'une partie des matières étrangères, surtout des matières azotées ou mucilagineuses qui passent jusque dans la mélasse et qui communiquent aux sirops une viscosité très-nuisible pour la cristallisation du sucre, les jus conservés présenteront encore un avantage notable sous ce rapport; leur mélasse se réduira aux sels de potasse et de soude, et à la petite proportion de sucre dont il est impossible de les séparer (1). En m'appuyant sur ces considérations, je crois pouvoir affirmer que le rendement après conservation atteindra la presque totalité du sucre des jus. Il n'y aura plus de perte, ni par inversion, ni par les ferments; il ne s'en produira que de très-faibles par l'emploi du noir et le travail des dépôts calcaires. 100 de betterave contenant 10 de sucre, on sait que le jus retient généralement 9, on fait une part assez large aux chances de déperdition du nouveau travail en les évaluant à $\frac{1}{2}$, et le rendement serait ainsi de 8 $\frac{1}{2}$ au lieu de 5 ou 5 $\frac{1}{2}$ au plus obtenus par la méthode ordinaire.

XXII. Avant d'aller plus loin, je dois faire observer que la proportion de chaux fixée à 5 pour 100 n'est pas toujours nécessaire. La conservation des jus a été presque aussi complète

(1) On exagère cette proportion en général. Les chlorures alcalins qui ont une véritable action sur le sucre, cristallisent avec lui; les autres sels cristallisent seuls; il reste peu de produits déliquescents. La mélasse n'est jamais produite par les chlorures; elle ne peut pas l'être.



avec 3 et même 2 centièmes d'alcali, comme l'Académie peut le voir. Ces proportions suffiraient pour un jus dont le travail ne serait pas retardé plus de trois ou six mois. Les 5 centièmes sont indispensables pour une conservation indéfinie. Le dépôt calcaire offre parfois un volume apparent considérable ($\frac{1}{6}$ de celui du jus chaulé) : on peut craindre que son maniement présente des difficultés, mais il n'en est rien; ce dépôt s'égoutte très-aisément sur un filtre, sans pression. En grand, l'égouttage pourra être obtenu, soit par un filtre placé dans les citernes, soit par les turbines, les sucettes ou par des moyens analogues. Le dépôt ne retient pas de sucre après un égouttage complet.

XXIII. J'examinerai maintenant les difficultés d'exécution et leur véritable portée.

La première est de râper les betteraves immédiatement au sortir de terre; mais cette difficulté n'est pas grande: l'arrachage commence en octobre et dure souvent au delà du 15 décembre. C'est une période de deux mois à deux mois et demi, trois mois même, pendant laquelle on n'a pas à craindre l'altération du sucre dans les racines laissées en terre. Les fabricants peuvent s'entendre avec les cultivateurs pour recevoir en deux mois et demi la provision de betteraves dont le râpage se fait aujourd'hui en cinq mois ou cinq mois et demi. Ils pourront sans beaucoup de peine arriver à produire les jus au moment même de l'arrachage, ou tout au plus deux ou trois jours plus tard. Dans les plus mauvaises circonstances, c'est-à-dire dans le cas où les racines viennent de contrées éloignées, il sera possible de réduire à quinze jours l'intervalle compris entre l'arrachage et la mise en jus; or cet intervalle même n'entraînerait pas une inversion notable du sucre. D'ailleurs il serait facile de râper les betteraves sur place et de faire voyager les jus. L'importance des achats à grande distance est toujours considérable et rendrait ce moyen réellement avantageux.

En second lieu, l'obligation de faire, en deux mois et demi par exemple, le râpage, auquel on consacre main-

tenant cinq mois, entraîne l'acquisition d'un matériel double de râpes et de presses, pour le fabricant désireux de tout faire lui-même. Cette difficulté peut se réduire à une question d'argent. Elle n'est rien en présence du résultat donné par le travail immédiat; j'en tiendrai compte un peu plus loin.

Une autre question d'argent bien plus gênante, c'est la condition nécessaire d'établir de vastes citernes pour entreposer les jus. Ces liquides représentent une valeur énorme : pour une fabrication de 10 000 000 kilogrammes ce serait plus de 300 000 francs (1); la crainte d'une perte totale, en cas de fissure, paraît un obstacle sérieux, et la dépense de construction est en outre à ne pas négliger. En y regardant de près, cette difficulté n'est cependant pas la plus grande. D'une part on peut facilement disposer les citernes de manière à n'avoir aucune crainte des fuites : on y fera de nombreux compartiments et on entourera l'ensemble d'une galerie latérale et de petites voûtes pratiquées sous leur aire, dans lesquelles on pourra donner un coup d'œil chaque jour et constater la moindre fissure; le remède sera de transvaser simplement le jus du compartiment où l'on trouverait une fuite dans un autre compartiment étanche. D'un autre côté la dépense (pour des citernes de 100 000 hectolitres) varierait de 6 000 à 100 000 francs, suivant les localités. Cette somme, toute forte qu'elle soit, n'est pas assez grande, à beaucoup près, pour arrêter un instant celui qui tiendra compte des avantages; on va le voir tout à l'heure.

La quantité de chaux à employer paraît une quatrième difficulté; je crois devoir en dire quelques mots. D'abord c'est une dépense; heureusement la somme est insignifiante. A 5 pour 100 même, pour 10 000 000 kilogrammes, il faut 500 000 kilogrammes de chaux ou 500 × 20 francs = 10 000 francs, dont il faut déduire ce qu'on emploie déjà dans la méthode actuelle, c'est-à-dire environ 1 pour 100 ou $\frac{1}{5}$, ou

(1) Le jus chaulé revient de 30 à 35 francs les 1 000 kilogrammes.

2 000 francs : reste 8 000. Si la conservation n'est pas très-longue, on emploiera seulement 2 et 3 pour 100 au lieu de 5 : la dépense excédante sera donc réduite à 2 000 ou 4 000 francs. La séparation du dépôt dans les citernes ou les chaudières de défécation, le pressage, celui des écumes entraîneront une petite augmentation de main-d'œuvre, sans occasionner d'autre embarras, à cause de l'habitude acquise dans tous ces travaux.

Il se présente une cinquième condition à examiner : la défécation exigera plus d'acide carbonique ou autres, et ce sera encore un sujet de dépenses. Je crois qu'on fera bien de cuire la chaux dans les fabriques et de recueillir l'acide carbonique dans des gazomètres de toile imperméable (comme on le fait même pour le gaz de l'éclairage). On réaliserait ainsi deux avantages : d'abord on se procurerait l'acide carbonique à bon marché, car on en aurait pour rien de cette manière, et au moins les deux tiers ou les trois quarts de la proportion exigée (1) ; de plus on l'aurait à peu près pur, ce qui faciliterait beaucoup l'absorption et donnerait une grande économie de temps et de main-d'œuvre. En somme, la dépense serait faible; elle le paraîtra surtout en tenant compte de la proportion employée déjà par les fabricants qui ont adopté le travail à l'acide carbonique, puisque cette proportion est d'au moins 1 ½ pour 100.

L'usage du noir donne encore lieu à une remarque. J'ai dit et je crois fermement qu'on pourra s'en passer; comme on l'a vu plus haut, les fabricants eux-mêmes, après avoir été témoins de mes expériences, ont admis sa suppression *en très-grande partie,* et s'ils ont regardé comme très-difficile de le mettre entièrement de côté, ce n'a pas été pour remédier à une coloration, il ne s'en produit pas; mais pour faire disparaître une trace de matière mucilagineuse et un peu de

---

(1) Théoriquement, la cuisson de la chaux donnerait l'équivalent d'acide carbonique, mais on en perdrait dans cette préparation et il en faudrait un petit excès pour la défécation. J'évalue le déficit à 1/4 ou 1/3.

sels calcaires dont le noir débarrasse les jus avec une évidente puissance. Or le charbon d'os dans ces conditions n'est pas nécessaire, on peut le remplacer par tout autre corps poreux, par exemple, l'argile calcinée, le charbon de bois ordinaire, etc. Pour faire comprendre l'intérêt bien réel qui s'attache à la suppression du noir animal, je prie qu'on veuille bien se reporter à mes observations consignées dans les *Comptes rendus* (23 octobre 1854). De toute manière il faudra très-peu de substance absorbante pour enlever aux sirops *de conservation* leur mucilage, et la suppression du noir, en la portant seulement aux $\frac{9}{10}$, sera une économie des plus importantes.

Cet avantage n'est pas le seul; on n'aura plus de dépenses à faire désormais pour emmagasiner les betteraves, pour faire et défaire des silos, etc. : toute cette main-d'œuvre sera le sujet d'une économie considérable.

Enfin on pourra faire disparaître une grande partie du matériel : les filtres ne devront plus être aussi nombreux, à beaucoup près; il en sera de même des fours à noir et de leur matériel; il ne faudra plus autant de bacs pour les bas produits, etc. Sur ce point, l'économie sera encore très-forte.

XXIV. Il est facile maintenant de montrer avec beaucoup d'approximation combien seront grands, en définitive, les avantages de la nouvelle méthode. Je vais évaluer successivement les dépenses et les bénéfices et en présenter la balance dans un tableau.

Dépenses nouvelles.

1°. Pour doubler le matériel de râpage, il faut : 1 râpe et ses accessoires, 8 presses et leurs accessoires, et de plus agrandir en général l'atelier des jus. On peut admettre 2 000 francs pour la râpe, 12 000 pour les presses, 2 000 pour les bacs, 4 000 pour agrandir l'atelier; en tout 20 000 francs, soit 25 000.

2°. La quantité de chaux, en excédant sur le travail actuel, sera en moyenne $\frac{2+5}{2} - 1$ centièmes du jus ou $\frac{2+5-2}{2 \times 100} \times 1\,000\,0000$ kilogrammes, c'est-à-dire 250 000 kilogrammes à $\frac{20^f}{1000} = 5\,000$ francs.

3°. J'évaluerai les citernes au maximum, soit 100 000 francs (1).

4°. En admettant qu'on recueille l'acide carbonique provenant de la calcination de la chaux, il suffirait de 2 gazomètres de 500 mètres cubes chacun; je les évaluerai à 400 francs l'un, compris les supports en charpente, soit 8 000 francs. J'ajoute 2 000 francs pour les tubes de communication; soit en tout 10 000 francs.

A ces dépenses proprement dites, il faut ajouter un gain annulé, celui de la vente des mélasses dans la méthode actuelle. Les mélasses forment aujourd'hui le quart au moins du sucre contenu dans les jus, c'est-à-dire environ 250 000 kilogrammes. On n'en aura pas 50 000 kilogrammes par le procédé de conservation; il faut donc compter une perte de 200 000 kilogrammes, et à 20 francs les 100 kilogrammes, terme moyen, c'est un déficit de 40 000 francs.

Bénéfices.

1°. 300 à 350 000 kilogrammes de sucre à 70 francs produiront 210 000 à 245 000 francs *chaque année.*

2°. La suppression complète du noir entraînera : une diminution de dépenses annuelles d'environ 40 000 francs

---

(1) Depuis la rédaction de ce Mémoire, j'ai fait faire un devis de dix citernes en matériaux de la plus belle qualité, avec deux voûtes sous chaque citerne et galerie latérale autour de l'ensemble, qui serait en outre entièrement couvert de hangars. Le devis, en supposant les matériaux les plus chers *à Reims*, atteint 300 000 francs. Dans le Nord, un devis fait par un fabricant ne dépassait pas 70 000 francs.

pour l'achat du noir neuf; la destruction d'au moins 4 fours sur 6 et de leur matériel, soit environ une somme de 10 000 francs; la plus grande partie de la main-d'œuvre pour le lavage et la révivification, soit à peu près 3 000 francs. Enfin la dépense de combustible, au moins 15 000 francs, sera aussi supprimée.

3°. La main-d'œuvre de mise en silos et démise ne devra plus être comptée : à 2 francs au moins les 1000 kilogrammes, ce sera une économie de 20 000 francs.

4°. On pourra supprimer une grande partie du matériel actuel; ainsi les filtres pourront être supprimés dans la proportion de 3 sur 4 ou même 4 sur 5; les moyens de communication, tubes, monte-jus, etc., diminueront. Les chaudières de cuite pourront être moins nombreuses; il faudra moins de bacs pour les bas produits. J'admets pour le tout 50 000 francs.

On arrive ainsi au tableau suivant :

Bénéfices annuels.

1°. 350 000^k de sucre à 70^f (100^k)......		245 000	329 000^f
2°. Noir neuf, achat supprimé.........		40 000	
Combustible pour révivifier supprimé.		15 000	
Main-d'œuvre supprimée..........		3 000	
3°. Main-d'œuvre des silos supprimée....		20 000	
4°. Matériel supprimé, fours.	10 000^f		
Filtres, chaudières, etc..	50 000		
Total.....	60 000^f	Amort. 6 000	

Dépenses ou gains annulés.

1°. Citernes........	100 000^f		38 500^f
2°. Râpes, presses, etc.	25 000		
3°. Gazomètres.....	10 000		
	135 000^f	dont l'amort^t. 13 500	
4°. Mélasse supprimée..................		40 000	
5°. Chaux.........................		5 000	
Bénéfice net annuel.......			270 500^f

XXV. Tel est le résultat. Sans prétendre à une rigueur absolue, rigueur impossible en ces matières, je crois pouvoir présenter hardiment ces nombres comme une indication très-approchée. Le tableau montre quelle marge énorme on peut parcourir avant de renoncer à des bénéfices dont la source est indiquée d'une manière incontestable. J'appelle avec confiance l'attention de l'Académie et du public sur tous ces points.

XXVI. Il est presque superflu d'ajouter que cette méthode de conservation peut s'appliquer à tous les végétaux, cela va de soi. Pour les cannes, il semblera peu utile de chercher à les conserver : on les arrache en général au moment de les porter au moulin. Mais on peut se demander s'il ne vaudrait pas mieux les mettre en jus et les chauler pour les garder en citernes, afin de produire la défécation à froid, qui serait bientôt presque complète et permettrait d'en augmenter le rendement. Je n'ai pu faire à cet égard aucune expérience; mais il y aurait de l'intérêt à examiner la question.

XXVII. Je crois devoir faire encore une remarque; on a voulu souvent extraire le sucre des jus végétaux, en se fondant sur l'insolubilité du saccharate calcaire dans une liqueur bouillante. Tous les efforts ont échoué; rien de plus facile à comprendre. On a traité le plus souvent des betteraves dont on méconnaissait l'âge ; on a dû obtenir le plus souvent le saccharate du sucre proprement dit et celui que forme le *glucose* du sucre interverti, et la séparation d'un pareil mélange ne pouvait donner aucun bon résultat. Les jus conservés, ne renfermant pas de sucre interverti, pourront se prêter à ce genre de travail; j'en ai fait l'expérience en ajoutant de la chaux au jus déféqué et le filtrant sans le laisser refroidir (comme a fait M. Peligot).

XXVIII. Enfin je dois dire encore que la conservation des jus peut rendre un grand service aux fabricants d'alcool. En effet, la betterave altérée, surtout après les gelées, éprouve

presque toujours non-seulement l'inversion, mais les fermentations lactique, butyrique, etc. C'est ce que j'ai vu cette année dans le Nord, sur une très-grande échelle. Or, il n'est plus possible d'obtenir de l'alcool en grande quantité dans ces conditions, et celui qu'on obtient présente un très-mauvais goût.

XXIX. En terminant, je demande la permission d'ajouter un mot sur les procédés où l'on a essayé jusqu'ici de faire jouer un rôle utile au saccharate de chaux. On voit aisément, par ce qui précède, combien les résultats devaient être faibles, ainsi que l'expérience l'a montré. En effet, le fabricant qui râpe des betteraves au bout de trois ou quatre mois, tire de ces racines, même conservées *saines*, un mélange de sucre cristallisable et de sucre interverti, d'autant plus riche de ce dernier que les racines sont plus vieilles. Or la formation du saccharate avec le sucre cristallisable n'a presque pas d'avantage *dans ces conditions*, car le sel ou les sels analogues formés par le sucre interverti sont les seuls altérables, et plus on emploie de chaux, plus on les décompose et on les colore. Ainsi mise en usage, la chaux n'est pas utile; elle est bien plutôt nuisible, comme la pratique le montre surtout à la fin des campagnes.

La formation du saccharate n'a de valeur que lorsqu'on la détermine au moment même de la maturité des végétaux, *quand tout le sucre cristallisable est formé et ne se trouve accompagné d'aucune parcelle de sucre interverti*. Alors le sucre est soustrait par la chaux à toute action inversive ou destructive, et peut être conservé; de plus les sirops peuvent être cuits sans coloration. Il faut donc de toute nécessité, si l'on veut renoncer aux illusions, ne pas chercher par les procédés dont je parle ce qu'ils ne pourront jamais fournir, un plus grand rendement avec de vieilles betteraves.

XXX. En résumé :

1°. Le sucre ne peut être conservé intact dans les betteraves, les cannes ou les autres végétaux mis *entiers* à l'abri

de toute altération mécanique, parce que l'eau seule le change à la longue en sucre *interverti*, même à froid.

2°. La stabilité du sucre est parfaite dans les jus végétaux lorsqu'on y ajoute autant de chaux que le sucre en peut dissoudre, c'est-à-dire environ la moitié de son poids (5 à 6 pour 100 dans les betteraves, 9 à 11 dans les cannes, etc.) La conservation peut se prolonger au delà de plusieurs mois avec un peu plus de chaux qu'il n'en faut pour obtenir le saccharate le moins basique, par exemple avec 2 ou 3 pour 100 dans les jus de betterave, etc.

3°. Il est impossible d'obtenir de bonnes cuites avec des sirops chargés de sucre interverti.

4°. Le seul moyen de régulariser le travail et de faire cesser l'état actuel, où *l'on perd la moitié du sucre des betteraves et les deux tiers de celui des cannes*, est de transformer, au moment de l'arrachage, le sucre en saccharate de chaux basique, qui présente au bout de neuf mois et même d'un an, comme mes expériences le montrent, le même degré saccharimétrique. On mettra le jus chaulé en réserve dans des citernes, et on aura ainsi pendant toute la campagne ou *pendant toute l'année* un liquide toujours identique, renfermant du sucre cristallisable intact, et pouvant fournir ce sucre par la seule action de l'acide carbonique ou de ceux qui peuvent jouer le même rôle. On pourra renoncer à peu près complétement au noir d'os, parce que l'absence du sucre interverti causera celle de toute coloration; les sirops pourront être évaporés à feu nu, et le rendement sera augmenté de plus des trois cinquièmes.

Mon procédé réalise ce grand progrès.

MÉMOIRE SUR LA CONDUCTIBILITÉ DES MÉTAUX POUR LA CHALEUR ;

PAR M. H.-J. GOUILLAUD,
Professeur au Lycée de Besançon.

Les lois de la conductibilité trouvées par les géomètres pour les barres métalliques sont représentées ordinairement par les deux formules

$$y = \mathrm{T}\,e^{-ax} \quad \text{et} \quad y = \mathrm{A}\,e^{ax} + \mathrm{B}\,e^{-ax}.$$

La première s'applique seulement au cas d'une barre assez longue pour que la température de l'extrémité chauffée n'ait aucune influence sur celle de l'autre extrémité, et la seconde au contraire représente les états stationnaires d'une barre dont tous les points sont à une température différente de celle de l'enceinte.

Je me suis proposé dans ce travail, 1° de vérifier par expérience l'exactitude de ces deux expressions ; 2° de chercher, par le calcul et par l'expérience, la loi suivant laquelle varient les constantes A et B, quand on fait varier la température de la source de chaleur, la longueur de la barre, son épaisseur, sa nature, etc.

Je m'occuperai d'abord de la première formule.

Si l'on prend sur la barre des points dont les distances à la source de chaleur croissent en progression par différence comme $x+i$, $x+2i$, $x+3i$, etc., elle montre que les excès de leur température sur celle de l'enceinte y_1, y_2, y_3, etc., quand ils seront devenus stationnaires, décroîtront en progression par quotient et qu'on aura

$$\frac{y^1}{y^2} = \frac{y^2}{y^4} = \ldots = e^{ai}.$$

Cette première loi de la conductibilité, indiquée dans la plupart des ouvrages de physique, est regardée comme exacte

pour le cuivre et les substances qui s'en rapprochent le plus par leur pouvoir conducteur ; mais on ajoute qu'elle s'éloigne beaucoup de la vérité quand on opère sur le zinc, le fer, l'étain et le plomb, et qu'alors le décroissement des excès stationnaires est plus rapide que celui des termes d'une progression géométrique.

A l'appui de cette assertion, les auteurs citent les expériences que M. Despretz a publiées sur cette question en 1827 (*Annales de Physique et de Chimie*, t. XXVI) et qui lui ont permis de déterminer les rapports des pouvoirs conducteurs des métaux.

Ces expériences cependant ne peuvent servir à la vérification de la loi qui nous occupe : elles ont été faites sur des barres trop courtes, comme M. Despretz l'indique lui-même (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 16 octobre 1856). Aussi, pour des intervalles égaux entre les thermomètres, les quotients des excès successifs sont-ils loin d'être égaux, même pour le cuivre et le fer, métaux dans lesquels ils diffèrent le moins.

De plus, ces excès ne décroissent pas plus rapidement, comme on le dit encore, mais moins rapidement que les termes d'une progression géométrique.

Mais par des expériences antérieures à 1827, et faites sur des barres de fer et sur des barres de cuivre, M. Biot a reconnu que la formule

$$y = \mathrm{T}\, e^{-ax}$$

pouvait être regardée comme exacte jusqu'à 80 degrés pour le cuivre et jusqu'à 60 degrés pour le fer, c'est-à-dire qu'entre ces limites il y avait entre les résultats de la formule et ceux de l'observation une différence moindre qu'un degré.

Depuis lors M. Lanberg (*Journal de l'Institut*, 13 mai 1846) a contesté l'exactitude de cette conséquence en annonçant que la loi de la progression était loin de s'étendre à

des excès aussi élevés, et que si pour le cuivre elle était encore vraie pour un excès de 30 degrés, elle cessait de l'être pour l'acier et le plomb dès que les excès dépassaient 2 ou 3 degrés.

Les expériences de M. Lanberg ont été dans ce recueil même l'objet de critiques très-fondées à mon avis : on y a signalé des causes d'erreur qu'il me paraît inutile de rappeler, car il est incontestable qu'avec des barres de fer, de zinc et de plomb de 4, de 3 et de 2 centimètres d'épaisseur, la loi se vérifie assez bien, et pour des excès beaucoup plus élevés que ceux qu'il indique.

C'est ce que j'ai eu occasion de reconnaître dans les expériences que je vais rapporter et dans lesquelles j'ai suivi une marche analogue à celle de M. Despretz.

J'ai employé des barres de diverse nature et de diverses grosseurs, mais pour toutes le procédé a été le même. Des trous de différents diamètres, suivant le volume de la barre, et destinés à recevoir des thermomètres, étaient pratiqués à des distances égales les uns des autres et creusés de manière que le centre du réservoir de chaque thermomètre se trouvait toujours placé sur l'axe de la barre. Pendant l'expérience, cette barre reposait par deux points sur les arêtes de deux prismes de bois parfaitement triangulaires et placés sur une table horizontale. On remplissait convenablement les trous de mercure ou d'huile quand le métal s'amalgamait trop facilement, et on disposait les thermomètres. Alors l'une des extrémités de la barre était chauffée au moyen d'un quinquet ordinaire. Cette disposition m'a paru très-commode, soit pour faire varier comme on le désire la température de la source, soit pour la maintenir constante quand cela est nécessaire. Car en plaçant le quinquet sous un des trous de la barre et mettant dans ce trou un thermomètre très-sensible, il est facile de régler l'instrument de manière que sa température ne varie pas d'un degré pendant tout le temps qu'on désire la maintenir

constante, et cette variation, qui paraît d'abord considérable, n'en produit qu'une tout à fait insensible à 20 ou 30 centimètres de la source, et on s'arrange toujours facilement pour ne compter les températures qu'on veut comparer qu'à partir de cette distance.

Du reste, la constance de la température de la source de la chaleur est sans doute une condition expérimentale importante; cependant je ferai remarquer que ce n'est pas tant la constance de la source que celle du premier excès qu'il faudrait réaliser, et les variations qui surviennent dans la température de l'enceinte altèrent beaucoup plus la constance de cet excès que les changements qui peuvent arriver dans la source de chaleur. Ces variations sont telles, qu'on est obligé quelquefois de rejeter toutes les observations faites dans une journée.

Pour me soustraire autant que possible à cette cause d'erreur, j'avais soin, quand les thermomètres étaient devenus stationnaires, de les maintenir dans cet état pendant un temps plus ou moins long, en les observant d'heure en heure et jusqu'à ce que j'eusse trouvé deux ou trois séries d'observations consécutives parfaitement identiques. Aussi, bien qu'ordinairement trois ou quatre heures fussent suffisantes pour que les excès devinssent stationnaires, quelques-unes de mes expériences ont-elles duré quinze et seize heures, et ce ne sont pas celles qui m'inspirent le plus de confiance.

Pour éviter les effets du rayonnement de la source de chaleur et être sûr que la température de l'enceinte était la même dans toute l'étendue de la barre, j'ai cru devoir placer comme écran, devant le quinquet, une feuille de laiton bien polie, d'environ 30 décimètres de surface et qui était traversée par la barre dans son milieu. Plusieurs fois j'ai eu occasion de reconnaître que cette précaution n'était point inutile.

J'ai fait un très-grand nombre d'expériences en suivant

la marche que je viens d'indiquer, mais je n'en rapporterai que quelques-unes, car elles s'accordent toutes entre elles et conduisent aux mêmes conséquences.

Expérience faite sur une barre de fer de 2^m,83 *de longueur.*

Largeur de la barre................ 0^m,04320
Epaisseur de la barre............. 0^m,04198
Distance des centres des trous...... 0^m,10000
Diamètre des trous............... 0^m,00800

Expérience commencée à 6^h 15^m du matin.
Etat stationnaire de 2^h 30^m à 5^h 30^m.
Température de l'enceinte, 16°,20.

NUMÉROS des thermomètres.	INDICATIONS des thermomètres.	EXCÈS observés.	EXCÈS calculés.	EXCÈS du calcul.	QUOTIENTS des essais successifs.	QUOTIENTS de deux excès par l'excès intermédiaire.
1	79°,25	63°,05	″	″	″	″
2	58,51	42,31	42,31	+ 0,00	1,490	2,160
3	44,76	28,56	28,94	+ 0,38	1,481	2,159
4	35,58	19,38	19,80	+ 0,42	1,473	2,145
5	29,47	13,27	13,50	+ 0,23	1,460	2,149
6	25,30	9,10	9,27	+ 0,17	1,458	2,143
7	22,48	6,28	6,30	+ 0,02	1,449	2,131
8	20,56	4,36	4,32	— 0,04	1,440	″
9	19,21	3,01	2,95	— 0,06	1,448	″

On voit que ces quotients ne sont pas rigoureusement égaux, qu'ils vont en diminuant à mesure qu'on s'éloigne de la source de chaleur, et que par conséquent les excès décroissent moins rapidement que les termes d'une progression géométrique. Cependant, si l'on compare les excès donnés par la formule et ceux fournis par l'expérience, on voit que la loi peut être considérée comme sensiblement exacte pour cette barre de fer jusqu'à 40 ou 50 degrés.

Il en est à peu près de même pour la barre de fer suivante, qui est beaucoup plus petite que la précédente.

Barre de fer de $1^m,02$ de longueur.

Largeur de la barre................ $0^m,01875$
Epaisseur de la barre............... $0^m,01925$
Distance des trous.................. $0^m,10000$
Diamètre des trous................ $0^m,01000$

Expérience commencée à $7^h\ 30^m$ du matin.
Etat stationnaire de 1^h à 4^h du soir.
Température de l'enceinte, $14^o,55$.

NUMÉROS des thermo-mètres.	INDICATIONS des thermo-mètres.	EXCÈS observés.	EXCÈS calculés.	EXCÈS du calcul.	QUOTIENTS de deux excès successifs.	QUOTIENTS de deux excès par l'excès intermédiaire.
1	$80^o,00$	$65^o,45$	^{o} "	^{o} "	"	"
2	48,36	33,81	33,81	+ 0,00	1,935	2,467
3	32,54	17,99	18,42	+ 0,43	1,879	2,424
4	24,35	9,80	10,03	+ 0,23	1,836	2,380
5	19,88	5,33	5,46	+ 0,13	1,838	2,373
6	17,40	2,85	2,97	+ 0,12	1,870	2,435
7	16,16	1,61	1,61	+ 0,00	1,770	2,373
8	15,53	0,98	0,88	— 0,10	Moyenne.	"
9	15,14	0,59	0,48	— 0,11	1,854	"

Ces chiffres montrent que la loi de la progression est vraie pour cette petite barre comme pour la première : seulement ici elle ne s'étend pas à des excès aussi élevés, elle ne va guère que jusqu'à 30 degrés environ.

On voit de plus que la largeur des trous n'a pas sur la valeur des températures une influence aussi considérable qu'on aurait pu le supposer.

Après ces expériences sur le fer, j'en ai fait de semblables sur le zinc ; mais désirant répéter pour les solides la vérification de la loi relative aux épaisseurs que M. Despretz avait déjà faite pour les liquides, j'ai tâché de me procurer des barres de zinc de différentes dimensions et identiques entre elles sous le rapport chimique.

Pour cela j'ai pris 40 kilogrammes de zinc laminé, que

j'ai fondu ensuite dans un creuset et traité par le soufre, pour le débarrasser des métaux étrangers auxquels il pouvait être uni. On sait, en effet, que le soufre ne s'allie que difficilement au zinc quand on met ces corps en contact; qu'au contraire dans les mêmes circonstances il s'unit facilement au fer, au plomb et à la plupart des métaux : il en résulte qu'en projetant sur du zinc fondu de la fleur de soufre et agitant le mélange, les différents sulfures viennent à la surface du bain, pendant que le zinc purifié occupe le fond du creuset.

C'est avec du zinc ainsi préparé que j'ai fait couler trois barres de grosseurs différentes, mais dont la nature peut être, je pense, considérée comme étant exactement la même.

Quant à la longueur à leur donner, je l'ai déterminée d'après mes expériences sur le fer et les rapports des pouvoirs conducteurs de ces deux métaux. Mais, contrairement à l'opinion généralement répandue et aux chiffres indiqués dans les ouvrages, le zinc conduit mieux que le fer, du moins quand il est préparé comme je l'ai fait, de sorte que mes barres se sont trouvées un peu trop courtes, c'est-à-dire que la chaleur faisait sentir son action jusqu'à l'extrémité opposée. Toutefois je n'ai pas cru devoir en faire fabriquer d'autres, car ce n'est pas sans peine que je m'étais procuré les premières. Il est assez difficile d'obtenir une barre de zinc d'une certaine longueur, qui soit sans soufflure, sans cavité intérieure d'aucune sorte et d'une structure régulière et homogène dans toute son étendue.

De plus, quand la longueur dépasse une certaine limite, la grande contraction que ce métal éprouve par le refroidissement et sa faible ténacité occasionnent presque toujours une ou plusieurs fractures dans son milieu ou dans les points intermédiaires.

Ces différents motifs m'ont déterminé à garder les barres que j'avais, et à opérer sur elles comme si elles eussent été

suffisamment longues, car le défaut relatif à la longueur ne pouvait influer, comme on le verra, que sur les deux ou trois derniers thermomètres et seulement pour une petite fraction de degré.

Première barre de zinc de $1^m,50$ *de longueur.*

Largeur de la barre	**$0^m,03963$**
Epaisseur de la barre	**$0^m,03963$**
Distance des trous	**$0^m,10000$**
Diamètre des trous	**$0^m,008$**

Expérience commencée à 6^h du matin.

Etat stationnaire de midi à 4^h.

Température de l'enceinte, $17^o,20$.

NUMÉROS des thermomètres.	INDICATIONS des thermomètres.	EXCÈS observés.	EXCÈS calculés.	EXCÈS du calcul.	QUOTIENTS de deux excès successifs.	QUOTIENTS de deux excès par l'excès intermédiaire.
	°	°	°	°		
1	59,17	41,97	41,97	+ 0,00	"	"
2	47,59	30,39	3[illegible],76	+ 0,37	1,380	2,117
3	39,59	22,39	22,37	— 0,02	1,354	2,088
4	33,58	16,38	16,24	— 0,14	1,369	2,089
5	29,04	11,84	11,84	+ 0,00	1,383	2,125
6	25,98	8,78	8,60	— 0,18	1,349	2,084
7	23,66	6,46	6,30	— 0,16	1,358	2,093
8	21,94	4,74	4,58	— 0,16	1,364	2,105
9	20,72	3,52	3,32	— 0,20	1,347	2,085
10	19,80	2,60	2,39	— 0,21	1,352	"

Deuxième barre de zinc de $1^m,29$ *de longueur.*

Largeur de la barre... .... $0^m,03014$
Epaisseur de la barre.............. $0^m,03023$
Distance des centres des trous... .. $0^m,10000$
Diamètre des trous................ $0^m,00700$
Expérience commencée à 7^h du matin
Etat stationnaire de 1^h à 3^h du soir.
Température de l'enceinte, $16^o,87$.

NUMÉROS des thermo-mètres.	INDICATIONS des thermo-mètres.	EXCÈS observés.	EXCÈS calculés.	EXCÈS du calcul.	QUOTIENTS de deux excès successifs.	QUOTIENTS de deux excès par l'excès intermédiaire.
	o	o	o	o	o	
1	65,43	48,56	"	"	"	"
2	49,64	32,77	32,77	+ 0,00	1,482	2,174
3	39,56	22,69	22,93	+ 0,24	1,444	2,138
4	32,63	15,76	16,05	+ 0,29	1,439	2,142
5	27,94	11,07	11,23	+ 0,16	1,424	2,125
6	24,64	7,77	7,86	+ 0,09	1,425	2,137
7	22,41	5,54	5,50	— 0,04	1,403	2,108
8	20,78	3,91	3,85	— 0,06	1,417	2,171
9	19,82	2,95	2,70	— 0,25	"	"

Troisième barre de zinc de $1^m,08$ *de longueur.*

Largeur de la barre. . ... $0^m,02006$
Epaisseur de la barre .... $0^m,02056$
Distance des centres des trous....... $0^m,10000$
Diamètre des trous................ $0^m,007$
Expérience commencée à 5^h du matin.
Etat stationnaire de 10^h à midi.
Température de l'enceinte, $16^o,97$.

NUMÉROS des thermo-mètres.	INDICATIONS des thermo-mètres.	EXCÈS observés.	EXCÈS calculés.	EXCÈS du calcul.	QUOTIENTS de deux excès successifs	QUOTIENTS de deux excès par l'excès intermédiaire.
	o	o	o	o	o	
1	36,93	19,96	19,96	+ 0,00	"	2,194
2	29,86	12,89	12,93	+ 0,04	1,547	2,205
3	25,30	8,33	8,37	+ 0,04	1,547	2,188
4	22,40	5,43	5,42	— 0,01	1,530	2,200
5	20,52	3,55	3,51	— 0,04	1,531	"
6	19,34	2,37	2,27	— 0,10	"	"
7	18,50	1,53	1,47	— 0,06	"	"
8	18,07	1,10	0,93	— 0,17	"	"
9	17,63	0,66	0,60	— 0,06	"	"

Ces expériences, et beaucoup d'autres sur les mêmes barres, font voir que tant que les excès ne dépassent pas 40 degrés pour la première barre, 30 degrés pour la deuxième et 25 degrés pour la troisième, la loi se vérifie assez bien ; mais lorsqu'ils deviennent plus élevés, les quotients ne sont plus égaux et les différences entre le calcul et l'expérience ne peuvent plus être considérées comme insensibles.

Les valeurs moyennes de e^{ai} dans les trois barres sont $e^{ai} = 1,365$ pour la première, $e^{a'i} = 1,430$ pour la seconde et $e^{a''i} = 1,544$ pour la troisième.

Or, en représentant par E et E' les contours différents de deux barres de même nature, la formule montre qu'on doit avoir

$$\sqrt{\frac{E}{E'}} = \frac{\log e^{a'i}}{\log e^{ai}}.$$

Les contours des barres de zinc sont, comme je l'ai dit, $E = 2 \times 0,07926$, $E' = 2 \times 0,06037$ et $E'' = 2 \times 0,04062$.

On a donc

$$\sqrt{\frac{E}{E'}} = \sqrt{\frac{7926}{6037}} = \sqrt{1,312738} = 1,147$$

et

$$\frac{\log e^{a'i}}{\log e^{ai}} = \frac{\log 1,430}{\log 1,365} = \frac{0,1553360}{0,1351327} = 1,149;$$

$$\sqrt{\frac{E}{E''}} = \sqrt{\frac{7926}{4062}} = \sqrt{1,956255} = 1,396$$

et

$$\frac{\log e^{a''i}}{\log e^{ai}} = \frac{\log 1,544}{\log 1,365} = \frac{0,1886473}{0,1351327} = 1,396;$$

$$\sqrt{\frac{E'}{E''}} = \sqrt{\frac{6037}{4062}} = \sqrt{1,4862} = 1,219$$

et

$$\frac{\log e^{a''i}}{\log e^{a'i}} = \frac{\log 1,544}{\log 1,430} = \frac{0,1886473}{0,1553360} = 1,214.$$

Les différences, quand il y en a, ne portant que sur le troisième chiffre décimal, on peut regarder la loi relative aux épaisseurs comme démontrée pour les solides, ainsi qu'elle l'était déjà pour les liquides.

Expérience faite sur une barre de plomb de 1m,50 de longueur.

Largeur de la barre................ 0m,0406
Epaisseur de la barre.............. 0m,03965
Distance des centres des trous...... 0m,10000
Diamètre des trous................ 0m,008
Expérience commencée à 6h 30m du matin.
Etat stationnaire de 2h à 5h du soir.
Température de l'enceinte, 23°,36.

NUMÉROS des thermo-mètres.	INDICATIONS des thermo-mètres.	EXCÈS observés.	EXCÈS calculés.	EXCÈS du calcul.	QUOTIENTS de deux excès successifs.	QUOTIENTS de deux excès par l'excès intermédiaire.
1	68°,20	44°,84	44°,84	+ 0°,00	0 〃	〃
2	49,56	26,20	26,32	+ 0,12	1,711	2,287
3	38,42	15,06	15,45	+ 0,39	1,739	2,342
4	32,44	9,08	9,07	— 0,01	1,659	2,259
5	28,81	5,45	5,32	— 0,13	1,666	2,256
6	26,59	3,23	3,13	— 0,10	1,686	2,297
7	25,32	1,96	1,84	— 0,12	1,648	〃
8	〃	〃	〃	〃	〃	〃

Dans ces dernières expériences, les quotients diffèrent plus entre eux que les précédents, et le plomb paraîtrait d'après cela s'écarter de la loi de la progression beaucoup plus que le zinc et le fer. Mais, d'un autre côté, si l'on compare les excès donnés par la formule et ceux fournis par l'observation, on ne voit pas que les différences soient plus considérables que pour les premiers métaux, ce qui conduirait à regarder la loi comme également exacte pour ces trois substances.

Cette dernière conséquence ne doit pas s'éloigner beaucoup de la vérité, car l'inégalité qui se manifeste entre les

quotients de la dernière expérience, vient sans doute de ce que, le plomb étant peu conducteur, les excès diminuent plus rapidement que dans les cas précédents; si l'on augmentait en effet l'épaisseur de la barre, ou si l'on rapprochait entre eux les thermomètres pour obtenir des excès plus élevés, on verrait probablement alors les quotients diminuer de valeur, et tendre vers cette égalité que nous avons remarquée dans les autres métaux. C'est ce qui résulte des expériences de M. Despretz sur la conductibilité de l'eau. Ce liquide est loin de conduire la chaleur aussi bien que le plomb; mais, en opérant sur un cylindre d'eau de $0^m,405$ de diamètre, et plaçant les thermomètres à $0^m,05$ de distance les uns des autres, M. Despretz a reconnu que les excès devenus stationnaires suivaient très-bien la loi de la progression géométrique.

On peut donc conclure que dans les limites indiquées par la théorie, c'est-à-dire celles où la loi de Newton est exacte, les quotients des excès successifs sont sensiblement égaux pour tous les métaux, et même pour l'eau; mais cette égalité s'arrête à des excès d'autant moins élevés, que les substances sont moins conductrices et sont prises sous une plus faible épaisseur.

Je passe maintenant à l'étude de la formule

$$y = \mathrm{A}e^{ax} + \mathrm{B}e^{-ax}.$$

Comme on doit toujours avoir $\mathrm{A}+\mathrm{B}=\mathrm{T}$, T étant l'excès de température de la source de chaleur, ces deux constantes se réduisent à une seule, et la formule devient

$$y = \mathrm{A}(e^{ax} - e^{-ax}) + \mathrm{T}e^{-ax},$$

dans laquelle A dépend de la température de la source, de la longueur de la barre, de son épaisseur, etc. C'est la forme de cette dépendance que je veux déterminer.

Ainsi que je l'ai déjà indiqué dans une Note insérée aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (cahier de no-

vembre 1852), l'expérience m'a conduit à reconnaître que A varie proportionnellement à l'excès de la température de la source sur celle de l'enceinte, et de plus que la longueur de la barre croissant en progression par différence, la valeur de cette constante décroît en progression par quotient, de sorte qu'on peut la représenter par $k_1 \mathrm{T} m^{-l}$, k_1 et m ne dépendant plus que de la nature et de l'épaisseur de la barre.

Le calcul, du reste, conduit au même résultat, en même temps qu'il fait connaître la valeur de k_1 et de m en fonction de ces deux derniers éléments.

Comme il s'agit ici d'une barre finie, il est évident que lorsque tous les excès sont devenus stationnaires et que l'équilibre existe dans toute son étendue, la dernière tranche de l'extrémité non chauffée, celle qui forme la surface extérieure doit rayonner vers l'enceinte une quantité de chaleur égale à celle qu'elle reçoit de la tranche infiniment voisine. Par conséquent, en représentant par k et h les coefficients de conductibilité intérieure et de conductibilité extérieure, par l la longueur finie de la barre, par y_1 l'excès de température à l'extrémité de la barre, on aura l'égalité $-k\frac{dy_1}{dl} = hy_1$ qui exprime que le flux de chaleur qui s'échappe dans l'unité de temps de l'extrémité même de la barre est égal au flux de chaleur qui traverse la couche infiniment voisine. Et comme on a

$$y_1 = \mathrm{A}(e^{al} - e^{-al}) + \mathrm{T}e^{-al},$$

en éliminant y_1 entre ces deux relations, on obtient

$$\mathrm{A} = \frac{\mathrm{T}(ka - h)e^{-al}}{(ka + h)e^{al} + (ka - h)e^{-al}}.$$

A est donc proportionnel à T comme l'expérience l'indiquait ; de plus e^{-al} est toujours très-petit quand l dépasse deux ou trois unités : de sorte que le terme $(ka - h)e^{-al}$ peut

être presque toujours négligé à côté du précédent et la valeur de A devient

$$A = \frac{ka - h}{ka + h} T e^{-2al}.$$

La constante précédente k_1 est donc égale à $\frac{ka - h}{ka + h}$ et $m = e^{-2a}$. Dans les expérienees citées aux *Comptes rendus* on avait $m = 0,24$ et $e^{-2a} = 0,20$.

En calculant m au moyen des expériences de M. Despretz, dont j'ai parlé précédemment, on obtient dans le cas de la barre de fer $m = 0,35$ et $e^{-2a} = 0,33$.

Cette coïncidence montre déjà que la formule ainsi modifiée

$$y = \frac{ka - h}{ka + h} T e^{-2al} (e^{ax} - e^{-ax}) + T e^{-ax}$$

ne doit pas s'éloigner beaucoup de l'expérience; mais comme pour l'obtenir on a négligé un terme au dénominateur du premier coefficient, il est bon de voir entre quelles limites elle s'accorde avec les observations.

C'est ce qu'ont montré des expériences nombreuses et variées faites sur trois barres de nature différente : la première barre de fer, la première barre de zinc, et la barre de plomb. L'accord entre le calcul et l'observation a toujours été aussi satisfaisant que possible. Pour que la vérification soit complète, il faut faire disparaître k et h de la valeur de y. Je rappellerai donc qu'en représentant par $2E$ l'épaisseur d'une barre carrée, on a

$$a^2 = \frac{2h}{kE};$$

en substituant dans la formule, elle devient

$$y = \frac{2 - aE}{2 + aE} T e^{-2al} (e^{ax} - e^{-ax}) + T e^{-ax}.$$

C'est sous cette forme que je l'ai toujours employée.

Pour donner une idée de la marche suivie dans cette étude, je rapporterai une des vérifications faites sur la barre de zinc.

Nous avons vu que, dans le cas particulier de cette barre, en prenant pour unité de longueur le décimètre, on a

$$e^a = 1,365, \quad e^{-a} = 0,733, \quad e^{-2a} = 0,533,$$

d'où

$$a = \frac{\log 1,365}{\log e} = 0,3111, \quad \text{E} = 0,2.$$

En remplaçant toutes ces quantités par leur valeur numérique, et s'arrêtant au chiffre des centièmes, la formule précédente devient

$$y = \text{T}\left\{0,94 \times (0,533)^l\,[(1,37)^x - (0,73)^x] + (0,73)^x\right\}.$$

A présent, faisons varier T, l et x, et comparons les résultats de la formule à ceux de l'expérience.

Expérience commencée à............ 7h 30m du mat.
Etat stationnaire de................. 2h 30m à 5h.
Température de l'enceinte........... 13°,25.

NUMÉROS des thermomètres.	INDICATIONS des thermomètres.	EXCÈS des thermomètres sur la température de l'enceinte.	QUOTIENTS des deux excès par l'excès intermédiaire.
1	61°,92	48°,67	"
2	48,69	35,44	2,102
3	39,08	25,83	2,117
4	32,51	19,26	2,088
5	27,64	14,39	2,101
6	24,23	10,98	2,100
7	21,92	8,67	2,080
8	20,30	7,05	2,106
9	19,43	6,18	"

APPLICATION DE LA FORMULE.

DISTANCES à la source.	EXCÈS observés.	EXCÈS calculés.	EXCÈS DU CALCUL.
	Pour $T = 48°,67$ et $l = 9$		
$x = 0$	48°,67	48°,67	+ 0,00
$x = 1$	35,44	35,53	+ 0,09
$x = 2$	25,83	26,13	+ 0,30
$x = 3$	19,26	19,27	+ 0,01
$x = 4$	14,39	14,36	− 0,03
$x = 5$	10,98	10,85	− 0,13
$x = 6$	8,67	8,42	− 0,25
$x = 7$	7,05	6,81	− 0,24
$x = 8$	6,18	5,84	− 0,34
	Pour $T = 35°,44$ et $l = 8$		
$x = 0$	35,44	35,44	+ 0,00
$x = 1$	25,83	25,91	+ 0,08
$x = 2$	19,26	19,17	− 0,09
$x = 3$	14,39	14,26	− 0,13
$x = 4$	10,98	10,77	− 0,21
$x = 5$	8,67	8,55	− 0,32
$x = 6$	7,05	6,76	− 0,29
$x = 7$	6,18	5,85	− 0,33
	Pour $T = 25°,83$ et $l = 7$		
$x = 0$	25,83	25,83	+ 0,00
$x = 1$	19,26	19,05	− 0,21
$x = 2$	14,39	14,17	− 0,22
$x = 3$	10,98	10,70	− 0,28
$x = 4$	8,67	8,30	− 0,37
$x = 5$	7,05	6,73	− 0,32
$x = 6$	6,18	5,83	− 0,35
	Pour $T = 19°,26$ et $l = 6$		
$x = 0$	19,26	19,26	+ 0,00
$x = 1$	14,39	14,33	− 0,06
$x = 2$	10,98	10,83	− 0,15
$x = 3$	8,67	8,40	− 0,27
$x = 4$	7,05	6,82	− 0,23
$x = 5$	6,18	5,92	− 0,26

APPLICATION DE LA FORMULE.

DISTANCES à la source.	EXCÈS observés.	EXCÈS calculés.	EXCÈS DU CALCUL.
	Pour $T = 14°,39$ et $l = 5$		
$x = 0$	14°,39	14°,39	+ 0,00
$x = 1$	10,98	10,88	— 0,10
$x = 2$	8,67	8,45	— 0,22
$x = 3$	7,05	6,86	— 0,19
$x = 4$	6,18	5,97	— 0,21
	Pour $T = 10°,98$ et $l = 4$		
$x = 0$	10,98	10,98	+ 0,00
$x = 1$	8,67	8,56	— 0,11
$x = 2$	7,05	7,03	— 0,02
$x = 3$	6,18	6,15	— 0,03
	Pour $T = 8°,67$ et $l = 3$		
$x = 0$	8,67	8,67	+ 0,00
$x = 1$	7,05	7,11	+ 0,06
$x = 2$	6,18	6,27	+ 0,09
	Pour $T = 7°,05$ et $l = 2$		
$x = 0$	7,05	7,05	+ 0,00
$x = 1$	6,18	6,34	+ 0,16

En résumé, je pense avoir donné dans ce travail :

1°. Une vérification expérimentale des deux formules

$$y = \mathrm{T}e^{-ax} \quad \text{et} \quad y = \mathrm{A}e^{ax} + \mathrm{B}e^{-ax},$$

vérification qui montre qu'elles sont exactes toutes deux pour tous les métaux, dans les limites indiquées par la théorie, c'est-à-dire dans celles où la loi de Newton sur le refroidissement peut être appliquée ;

2°. Une vérification expérimentale de la loi relative aux épaisseurs et ainsi concue : Les racines carrées des épaisseurs des différentes barres de même nature sont inversement proportionnelles aux logarithmes des quotients de la progression géométrique ;

3°. Une démonstration analytique et expérimentale de la loi de variation de la constante A dans la formule

$$y = A(e^{ax} - e^{-ax}) + Te^{-ax},$$

si bien que cette formule peut dorénavant être mise sous la forme

$$y = \frac{2 - aE}{2 + aE} Te^{-2al}(e^{ax} - e^{-ax}) + Te^{-ax},$$

dans laquelle le second membre ne renferme que des quantités connues et faciles à déterminer pour tous les métaux.

SUR LA CONSTITUTION DU BLEU ET DU VERT D'OUTREMER;

Par M. E. BREUNLIN (de Weissenau) [1].

Le bleu minéral le plus beau, celui qui a la plus grande importance technique, est le bleu que l'on désigne sous le nom d'*outremer*. Bien qu'on le connaisse depuis longtemps et qu'aujourd'hui on en produise artificiellement de grandes quantités pour de nombreuses applications, on ne sait pas encore exactement quelle est la constitution véritable de cette matière colorée.

Les théories présentées jusqu'à ce jour ont été déduites du procédé de fabrication et d'un petit nombre d'analyses; mais aucune n'a pu prévaloir : elles sont incertaines et s'accordent peu avec les données numériques. Peut-être les matières soumises à l'analyse étaient-elles défectueuses.

En présence de la production croissante de l'outremer et de l'importance qu'il acquiert par le commerce et l'industrie, il a paru intéressant d'éclaircir par l'analyse chimique la nature de cette combinaison.

Un des fabricants d'outremer les plus renommés de l'Allemagne a eu la bonté de mettre à ma disposition un très-bel assortissement de bleu et de vert d'outremer, et le travail dont je vais donner les résultats a été entrepris d'après les

(1) *Annales de Chimie et de Pharmacie,* tome XCVII, page 195.

conseils et sous la bienveillante direction du professeur Will, dans le laboratoire de Giessen.

Qu'il me soit d'abord permis de rappeler en quelques mots la fabrication de l'outremer et les travaux publiés sur cette matière.

Tassaert et Kuhlmann ont observé la formation accidentelle d'outremer dans les fours à soude construits en grès et dans les fours où l'on calcine le sel de Glauber. L'observation de Tassaert remonte à 1814. Déjà en 1787 Göthe, pendant son séjour à Palerme, avait remarqué que dans les fours à chaux il se formait une matière vitreuse dont la couleur variait du bleu clair au bleu foncé, et était employée pour les objets d'ornements.

L'analyse de Vauquelin montra qu'il y avait la plus grande analogie entre la combinaison bleue des fours à soude et la lazulite. Il paraissait dès lors possible de reproduire artificiellement la couleur bleue du lapis-lazuli.

Vauquelin, Gmelin et Varrentrapp analysèrent l'outremer naturel, et Gmelin réussit à recomposer, à l'aide des éléments trouvés, un produit de propriétés physiques et chimiques analogues. Il donna plusieurs procédés de préparation que chacun connaît, et de l'étude des propriétés de son outremer il tira autant qu'il put des conjectures sur sa constitution.

A la même époque un chimiste français, Guimet, réussit à préparer un outremer d'une beauté supérieure, et réclama la priorité de la fabrication artificielle de l'outremer. On ne sait rien de son procédé de préparation. Après Gmelin, divers chimistes publièrent des procédés de préparation de l'outremer. Je puis citer Tiremon, Robiquet, Winterfeld, Frückner, Hermbstadt, Brünner. Toutes les méthodes se ressemblent dans les parties essentielles.

Du kaolin, ou un silicate formé artificiellement de manière à avoir une composition analogue, est mêlé en proportions indiquées par l'expérience, avec du carbonate de

soude et du soufre. On chauffe le tout à l'abri du contact de l'air et on le maintient au rouge jusqu'à ce que la masse se solidifie. La matière refroidie est pulvérisée et épuisée par l'eau. La poussière insoluble est ensuite calcinée encore plusieurs fois avec du carbonate de soude et du soufre, ou bien chauffée seule au contact de l'air. La couleur bleue apparaît alors. Les divers bleus d'outremer diffèrent par leurs propriétés physiques, mais sont presque identiques pour leurs propriétés chimiques: la couleur varie du bleu de ciel clair au bleu le plus éclatant. Les variétés claires présentent une poudre plus dense, les variétés foncées donnent des poudres légères.

L'outremer vert n'a pas d'éclat; il varie du vert-pomme au vert bleuâtre.

L'outremer n'est pas mouillé par l'eau, mais bien par l'alcool très-étendu. Quand on lave l'outremer bleu ou vert avec de l'eau, on dissout du sulfate de chaux, mais on n'y peut découvrir ni sulfite, ni hyposulfite, ni sulfure métallique.

Les acides et même l'acide acétique étendu en dégagent de l'acide sulfhydrique, et la couleur disparaît plus ou moins vite. Les plus beaux bleus se détruisent le plus vite, grâce à ce qu'étant plus spongieux ils se laissent plus facilement attaquer par les acides.

Certains outremers résistent beaucoup mieux à l'action des acides que d'autres ; l'outremer vert se détruit toujours très-rapidement.

Si l'on verse sur l'outremer un excès d'acide chlorhydrique, il se dégage une odeur irritante qui provoque les larmes, comme lorsque l'on décompose un polysulfure de calcium ou de sodium par un excès d'acide fort, pour la préparation du polysulfure d'hydrogène.

La décomposition de l'outremer par un acide donne une dissolution laiteuse, gélatineuse, qui passe trouble à travers les filtres. Le trouble tient à du soufre pulvérulent.

Ce trouble est plus considérable avec l'outremer bleu qu'avec l'outremer vert. Il indique clairement la présence d'une grande quantité d'un polysulfure dans l'outremer, et ce polysulfure contribue probablement à la coloration. Il reste sur le filtre du soufre, de la silice, de l'argile, et la liqueur filtrée contient les chlorures d'aluminium, de fer et de sodium avec du sulfate de chaux.

Chauffé à une haute-température, l'outremer bleu ou vert perd sa couleur. L'outremer vert chauffé avec un pentasulfure de sodium, puis épuisé par l'eau et chauffé de nouveau seul à l'air, prend la couleur bleue. La cause de cette transformation tient, comme nous le verrons plus tard, à la différence de constitution du bleu et du vert d'outremer.

Suivant Clément et Desormes, lorsqu'on chauffe de l'outremer dans un courant d'hydrogène, il se dégage de l'acide sulfhydrique, et la masse devient rouge.

La composition de l'outremer a été donnée par un petit nombre d'analyses. Je vais transcrire les résultats obtenus par Varrentrapp, Elsner et Brunner :

	VARRENTRAPP	ELSNER		BRUNNER.
		Outremer bleu	Vert.	
Silice	45,604	40,0	39,9	32,544
Alumine	23,304	29,5	30,0	25,255
Fer	1,063	"	"	"
Soude	21,476	23,0	25,5	16,910
Potasse	1,752	"	"	"
Chaux	0,021	"	"	2,377
Soufre	1,685	a) 0,5 b) 3,5	1,0 3,6	11,629
Chlore	traces.	"	"	"
Acide sulfurique	3,830	3,4	0,4	"
Oxyde de fer	"	1,0	0,9	"
Oxygène	"	"	"	9,039
	98,735	100,9	101,3	100,000

Mes analyses de cinq espèces (I à V) de bleu et deux espèces (VI et VII) de vert d'outremer donnent les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VI.
Silice........	37,405	40,909	38,476	36,316	36,585	38,393	38,792
Alumine.....	29,990	24,188	28,450	25,881	25,053	27,379	28,272
Oxyde de fer..	1,322	0,500	0,653	3,062	0,907	0,629	0,889
Soude........	14,897	16,275	19,229	20,967	17,199	16,931	13,881
Soufre.. { *a*...	1,985	2,204	1,323	1,437	2,217	3,682	3,880
Soufre.. { *b*...	7,102	8,449	4,877	5,818	8,680	3,490	5,718
Chaux........	0,469	0,821	0,601	1,111	1,018	0,829	0,903
Ac. sulfurique.	2,337	1,307	3,071	2,676	1,987	0,518	0,582
Argile........	2,833	1,461	2,040	2,344	2,796	1,699	0,963
	101,192	99,288	100,621	101,727	99,821	98,840	99,390

J'ai désigné dans les analyses d'Elsner et dans les miennes, par *soufre a* celui qui se dégage en acide sulfhydrique dans l'attaque par un acide, par *soufre b* celui qui dans les mêmes circonstances se dépose pulvérulent.

Ces analyses ont été faites de la manière suivante :

Un poids déterminé d'outremer, desséché à 100 degrés et placé dans un vase de verre, a été décomposé complétement par l'acide chlorhydrique, puis filtré. La silice, le soufre et l'argile sont restés sur le filtre où on les a lavés.

La silice a été ensuite séparée de l'argile par la potasse, puis reprécipitée par l'acide et pesée.

La liqueur, privée, par filtration, de silice et d'argile, a été évaporée à siccité, le résidu, chauffé un peu au-dessus de 100 degrés, puis humecté d'acide chlorhydrique, a été redissous dans l'eau. La petite quantité de silice qui s'était dissoute la première fois dans l'acide, est alors restée insoluble; ajoutée à la première, elle a été pesée avec elle. L'a-

lumine et l'oxyde de fer ont été précipités de la liqueur en ébullition par l'ammoniaque, puis séparés l'un de l'autre par la potasse; la chaux a été ensuite précipitée par l'oxalate d'ammoniaque, et enfin la soude qui se trouvait à l'état de chlorure de sodium, transformée en sulfate de soude et pesée à cet état.

Un autre poids d'outremer a été fondu dans un creuset de platine avec du carbonate de soude et du nitre; la matière se boursoufla beaucoup par le dégagement d'acide carbonique, puis devint bleu-verdâtre, verte et enfin incolore. Le produit repris par l'eau et l'acide chlorhydrique a été évaporé à siccité, pour rendre insoluble la silice gélatineuse. L'acide sulfurique a été précipité de la liqueur, filtré par le chlorure de barium et pesé. Cette analyse donne le poids total du soufre contenu dans l'outremer.

Dans une troisième expérience, l'outremer a été décomposé par l'acide chlorhydrique, puis, après séparation de la silice, le chlorure de barium a précipité l'acide sulfurique. L'acide sulfurique ainsi déterminé existait évidemment tout formé dans l'outremer, il n'a pu prendre naissance dans la décomposition. Il était uni dans l'outremer à la chaux, à l'état de gypse qui se trouve dans toutes les argiles. On peut déterminer directement cet acide. Pour cela on rend l'outremer attaquable par l'eau en le laissant d'abord digérer avec de l'alcool étendu, l'eau qui a lavé l'outremer contient de l'acide sulfurique que l'on peut précipiter par le chlorure de barium.

Exemple. — $0^{gr},643$ d'outremer donnent $0^{gr},023$ de sulfate de baryte ou 0,0079 d'acide sulfurique, c'est-à-dire 1,23 pour 100. Si l'on décompose 0,879 de ce même par l'acide chlorhydrique, comme il est dit plus haut, on obtient 0,0337 de sulfate de baryte ou 0,0115 d'acide sulfurique, c'est-à-dire 1,302 pour 100.

Cette méthode est plus avantageuse, parce qu'elle conduit plus vite au résultat.

Dans ces analyses le poids de chaux trouvé n'est pas toujours suffisant pour former avec l'acide sulfurique un sulfate neutre : cela tient à ce qu'il se précipite souvent un peu de chaux avec l'alumine et l'oxyde de fer, grâce à ce que l'ammoniaque employée a formé un peu de carbonate d'ammoniaque au contact de l'air.

La quantité de soufre qui se dégage à l'état d'acide sulfhydrique dans la décomposition de l'outremer par un acide, a été déterminée par la méthode des liqueurs titrées.

On retrancha successivement de la quantité totale de soufre trouvée précédemment, la partie qui existe dans l'outremer à l'état d'acide sulfurique, puis celle qui existe dans l'acide sulfhydrique trouvé, et le reste donna le poids du soufre qui se précipite à l'état pulvérulent.

Les théories sur la constitution de l'outremer sont aussi nombreuses que les travaux parus sur cette matière. On est bien d'accord sur ce fait, qu'il n'existe aucun autre métal pesant que le fer dans l'outremer; mais la couleur est-elle produite par la combinaison de la silice, de l'alumine, de la soude et du soufre, ou bien est-elle due à la combinaison du fer et du soufre : c'est ce qui jusqu'à présent n'a pas été établi.

Elsner soutient cette dernière hypothèse. Il conclut de ses expériences que la petite quantité de fer qui se trouve dans l'outremer est la cause de la couleur bleue; un excès de fer nuirait.

Kressler confirme les résultats d'Elsner : en calcinant une partie d'argile privée de fer, avec 1 partie de soufre et 2 parties de carbonate de soude, il obtient une masse jaune; mais si l'on y ajoute une trace de sulfate de protoxyde de fer, on obtient une matière qui, suivant la température, est noire, verte ou bleue.

Guyton de Morveau regarde également le sulfure de fer comme le principe colorant, et la plupart des chimistes

d'alors furent de cette opinion. Elle a été encore récemment défendue par Varrentrapp.

Prückner décrit avec détail une préparation d'outremer où, en opérant avec des matières privées de fer, il n'obtient pas de coloration, tandis qu'il obtient une belle couleur bleue avec des matières qui contiennent des traces de fer.

D'un autre côté, Brunner, qui s'est beaucoup occupé de la préparation de l'outremer et a tiré de ses recherches des conclusions sur la constitution de ce corps, dit : « Le fer » ne joue dans l'outremer aucun rôle bien important, ou » du moins aucun rôle nécessaire, car un mélange de ma- » tières parfaitement privées de fer donne un bleu tout à » fait semblable au bleu contenant du fer. » Il a trouvé aussi qu'en remplaçant dans la préparation le carbonate de soude par le carbonate de potasse on n'obtenait pas de coloration.

Ce fait important, qu'aucun métal lourd et notamment le fer n'entre dans la constitution de l'outremer, a été remarqué par Gmelin, par Clément et Désormes, puis par moi-même : le fer en petite quantité peut aider, comme en grande quantité il peut nuire à la formation de la couleur; mais il n'est pas indispensable. On sait depuis longtemps qu'un mélange de silice, d'alumine et de soude ne donne en aucune circonstance une couleur bleue; mais il résulte aussi des recherches des chimistes déjà nommés, que sous l'action des acides concentrés la couleur disparaît avec dégagement d'acide sulfhydrique. Le soufre est donc bien une partie constituante de la couleur.

C'est ce que l'on savait déjà en partie, c'est ce que comprenaient les chimistes qui regardaient le fer comme partie essentielle de l'outremer, en disant que le fer existait à l'état de sulfure.

Brunner, qui ne considère pas le fer comme élément de

la couleur, suppose le soufre uni au sodium, partie à l'état de protosulfure de sodium, partie à l'état de sulfate de soude. Cette hypothèse est fondée sur les recherches suivantes:

Il fait une préparation semblable à celle de Gmelin, et qui est colorée légèrement en vert bleuâtre, il la calcine plusieurs fois avec du carbonate de soude et du soufre: la couleur se fonce, le poids de la matière augmente, il s'est fixé du soufre. Il grille encore trois ou quatre fois avec du soufre au contact de l'air, et l'outremer gagne de 5 à 10 pour 100. Il détermine comparativement le poids relatif du soufre dans la masse non grillée et dans les différents produits des grillages.

Cent de matière non grillée donnent 5,198 de soufre; l'augmentation de poids, après quatre à cinq grillages, est de 10,16 pour 100, il y a alors 12,81 de soufre. L'augmentation de poids est donc formée de 7,618 pour 100 de soufre + 2,542 d'oxygène = 10,16 pour 100. L'analyse de la matière donne:

	Non grillé.	Grillé.
Silice.......	35,841	32,544
Alumine....	27,821	25,255
Chaux.. ...	2,377	2,619
Sesquioxyde..	2,475	2,246
Sodium.....	18,629	16,910
Soufre......	5,193	11,629
Oxygène....	7,422	9,039
	100,000	100,000

Brunner chercha quelle était la quantité de sulfate de soude qui contenait 9,039 d'oxygène, et trouva 20,157; il retrancha alors le soufre et le sodium contenus dans cette quantité de sulfate des 11,629 de soufre et 16,910 de sodium contenus dans 100 de matière grillée, et obtint ainsi pour la constitution du soufre dans l'outremer:

Sulfate de soude. 20,157 pour 100.
Sodium. ...... 10,337 } = 17,421 sulfure de sodium.
Soufre. .... 7,084 }

Cette disposition du soufre, du sodium et de l'oxygène est assez vraisemblable d'après les résultats de Brunner.

Mais dans les 20,157 pour 100 de sulfate de soude, il y a 11,356 d'acide sulfurique, et il eût été difficile à Brunner d'en trouver une aussi grande quantité dans l'outremer. De plus, il n'a pas, ce semble, remarqué que dans la décomposition de l'outremer par l'acide chlorhydrique il se précipite du soufre pulvérulent qui ne peut venir que d'un polysulfure ou d'un hyposulfite, les monosulfures laissant leur soufre se dégager à l'état d'acide sulfhydrique.

Elsner et Rammelsberg trouvent que dans la décomposition de l'outremer par un acide, la silice précipitée retient du soufre, et que généralement la quantité de soufre est bien supérieure à celle qui peut se combiner avec le fer, d'où il résulte qu'il doit y avoir aussi un peu de sulfure de sodium.

Elsner déterminait le poids du soufre précipité et celui du soufre qui se dégage à l'état d'acide sulfhydrique ; mais il n'établit pas de rapport entre ces deux quantités. La seule conclusion qu'il tire, c'est que le soufre *a*, c'est-à-dire le soufre qui se dégage à l'état d'acide sulfhydrique, est surtout destiné à la formation de l'outremer vert, et que le passage au bleu paraît reposer sur ce que le sulfure de sodium ou le sulfure de fer voient une partie de leur sodium ou de leur fer passer à l'état d'oxyde sous l'action de l'air, et passent eux-mêmes à l'état de polysulfures.

Puisque la décomposition de l'outremer par l'acide chlorhydrique donne de l'acide sulfhydrique qui se dégage et que l'on trouve dans la liqueur de l'acide sulfurique, il semble d'après l'hypothèse de Gmelin que le soufre doit se trouver, au moins en partie, à l'état d'hyposulfite dans

l'outremer. Cet hyposulfite se décompose par les acides forts en soufre et acide sulfureux qui, au contact de l'acide sulfhydrique, donne de l'acide sulfurique, du soufre et de l'eau. On pourrait aussi admettre que l'outremer contient un sulfure et un sulfate tout formés, et dans ce cas on n'aurait pas besoin des réactions secondaires que je viens de citer pour expliquer la production du sulfate.

Mais alors on ne comprendrait plus comment un sulfate peut servir à la production de la couleur, et surtout pourquoi la combinaison bleue ne peut pas prendre naissance à l'abri du contact de l'air, puisque le sulfure qui prend naissance dans la formation du bleu d'outremer est mêlé de beaucoup de sulfate.

J'ai cru convenable d'exposer ces théories sur la combinaison colorante de l'outremer; maintenant je vais développer celle qui me semble résulter des lois déduites de mes analyses.

Si l'on jette un regard sur les poids des éléments qui composent l'outremer, on voit que les plus forts, c'est-à-dire la silice, l'alumine, la soude et le soufre, sont les plus importants; l'oxyde de fer, l'argile, l'acide sulfurique et la chaux, au contraire, sont hors de toute proportion naturelle. Je les regarde comme des impuretés, et je n'en tiens aucun compte dans l'établissement d'une formule.

L'examen des propriétés de l'outremer, sa conduite en présence des agents d'oxydation ou de désoxydation, les produits qui résultent de sa décomposition par l'acide chlorhydrique, ainsi que la considération des résultats des différentes analyses quantitatives, m'ont prouvé que, comme l'avait déjà dit Elsner, c'est la combinaison d'un polysulfure avec un silicate qui produit la couleur bleue.

Le sulfure est à un plus haut degré de sulfuration dans l'outremer bleu que dans l'outremer vert.

J'ai trouvé que l'outremer bleu contient un pentasulfure de sodium, et l'outremer vert un bisulfure de sodium, et

que le silicate combiné avec ces sulfures, a une composition constante qui a la plus grande analogie avec celle d'un silicate naturel, la néphéline, qui a pour formule

$$2NaO, SiO^3 + 2(Al^2O^3, SiO^3).$$

La coloration bleue de l'outremer résulte de la combinaison de 2 équivalents de ce silicate avec 1 équivalent de pentasulfure de sodium; la coloration verte résulte de la combinaison de 1 équivalent de silicate avec 1 équivalent de bisulfure de sodium.

Je vais essayer d'établir la vraisemblance de cette composition.

Sulfure métallique. — Dans les analyses d'outremer j'ai trouvé pour S*a*, c'est-à-dire pour le soufre qui se dégage à l'état d'acide sulfhydrique, et pour S*b*, c'est-à-dire pour le soufre qui se précipite pulvérulent, les nombres suivants :

Outremer bleu.

	I.	II.	III.	IV.	V.
S*a*...	1,985	2,204	1,323	1,437	2,217
S*b*...	7,102	8,449	4,887	5,818	8,680

Ces nombres sont entre eux dans le rapport 1 : 4.

Outremer vert.

	VI.	VII.
S*a*...	3,682	3,850
S*b*...	3,490	5,718

Le n° VI est seul d'un vert pur, le rapport est 1 : 1. Le n° VII est bleu verdâtre.

Le soufre est toujours combiné au sodium. La quantité de sodium correspondante à S*a* sera représentée par Na (le poids de soude qui correspond à cette quantité de sodium sera déduit du poids de soude trouvé dans l'analyse).

Na + S*a* est un monosulfure. Na + S*a* + S*b* est le po-

lysulfure qui dans l'outremer bleu donne $Na\ S^8$ et dans l'outremer vert donne $Na\ S^2$.

Toutes les propriétés de l'outremer vert ou bleu, aussi bien que leur mode de préparation, confirment cette distribution du soufre.

L'acide sulfurique que l'on trouve dans la liqueur après la décomposition de l'outremer par l'acide chlorhydrique ne provient pas de la décomposition d'un hyposulfite; il existe dans l'outremer, uni à la chaux, et ne contribue en rien à la coloration.

Le soufre ne peut d'ailleurs pas contribuer à la coloration sous forme d'hyposulfite, puisque ce sel à la température à laquelle se forme l'outremer ne peut exister et se dédoubler en soufre et sulfate. Enfin il n'y a pas dans l'outremer d'autre oxygène que celui qui se trouve dans la silice, l'alumine, l'oxyde de fer et la soude. C'est ce que confirment toutes les analyses. Il n'y a pas moyen de trouver 8 ou 16 d'oxygène pour les unir à 16 de soufre et former un hyposulfite ou un sulfite de fer.

Le soufre ne peut donc contribuer à la formation de la couleur bleue ou verte qu'à l'état de polysulfure de sodium.

Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique sur de l'outremer, une de ses parties essentielles, le polysulfure, se détruit, il se dégage de l'acide sulfhydrique, et il se précipite du soufre. Si l'on ajoute un excès d'acide concentré, il se forme HS^5 qui est remarquable par son odeur. Les changements que subit l'outremer sous l'action de l'hydrogène et de la chaleur, ou sous l'action du nitre et du carbonate de soude, prouvent évidemment l'existence d'un polysulfure de sodium.

Les dernières expériences citées, aussi bien que la transformation de l'outremer vert en outremer bleu, prouvent que ce dernier contient un sulfure plus sulfuré que le premier; l'outremer fondu devient d'abord vert, puis incolore.

Inversement, l'outremer vert passe au bleu quand on le

chauffe soit avec du soufre et du carbonate de soude, en proportion nécessaire pour faire un polysulfure, soit avec du soufre seulement, soit enfin seul au contact de l'air. Dans chacun de ces trois cas, le bisulfure de sodium de l'outremer vert fait place au pentasulfure de l'outremer bleu. Dans les deux premiers cas, la transformation se fait par simple addition de soufre; dans le dernier, une partie de la silice enlève au bisulfure de sodium une partie de son sodium qui s'oxyde à l'air, et le bisulfure devient pentasulfure.

Silicate. — Cette seconde partie essentielle de l'outremer se compose de silice, d'alumine et de soude. Il est impossible de ne pas être frappé de la concordance des analyses pour ces corps. Pour arriver à une formule, j'ai calculé les quantités d'oxygène contenues dans ces composés, et j'ai trouvé les résultats suivants :

	Silice.	Alumine.	Soude.
I....	5,154	3,642	1
II...	5,282	2,950	1
III...	4,108	2,677	1
IV...	3,475	2,233	1
V...	4,376	2,635	1
VI...	4,655	2,926	1
VII..	5,871	3,771	1

La quantité d'oxygène de la soude a été prise pour unité.

Ces quantités concordent parfaitement avec la composition d'un silicate naturel, la néphéline, dans laquelle les quantités relatives d'oxygène sont

Silice.	Alumine.	Soude.
4,5	3,1	1

car la formule de la néphéline est

$$2NaO, SiO^3 + 2(Al^2O^3, SiO^3).$$

Enfin pour savoir le rapport des équivalents de sulfure

et de silicate combiné, et pouvoir ainsi établir la formule de l'outremer chimiquement pur, on a comparé la quantité d'oxygène combinée au sodium dans le silicate avec la quantité d'oxygène nécessaire pour former de la soude avec le sodium du sulfure.

On a obtenu de cette façon :

	Oxygène de la soude silicatée.	Oxygène nécessaire pour oxyder le sodium de sulfure.	Rapport exact.	Rapport en nombres ronds.
I.....	3,844	0,992	3,875 : 1	4 : 1
II....	4,200	1,104	3,804 : 1	4 : 1
III...	4,962	0,661	7,507 : 1	7,5 : 1
IV....	5,411	0,736	7,352 : 1	7,5 : 1
V....	4,438	1,108	4,005 : 1	4 : 1
VI....	4,369	1,841	2,374 : 1	2 : 1
VII...	3,582	1,925	1,861 : 1	2 : 1

Les échantillons n°s III et IV sont d'un bleu mat très-clair. Les autres, I, II et V, sont seuls du bleu le plus vif. On peut donc conclure de ces nombres que pour le bleu chimiquement pur il y a 4 équivalents de soude dans le silicate, et 1 équivalent de sodium dans le pentasulfure; pour le vert il y a 2 équivalents de soude dans le silicate et 1 équivalent de sodium dans le bisulfure. Ce qui revient à dire que la combinaison est formée de

2 éq. de néphéline et 1 éq. de NaS^5 pour le bleu

et

1 éq. de néphéline et 1 éq. de NaS^2 pour le vert.

Les formules sont donc

Bleu.... $2[2NaO, SiO^3 + 2(Al^2O^3, SiO^3)] + NaS^5$
Vert..... $2NaO, SiO^3 + 2(Al^2O^3, SiO^3) + NaS^2$

Pour comparer les valeurs des éléments du composé chimiquement pur, que l'on peut déduire de l'analyse, avec les valeurs déduites de la formule, on laisse de côté les impuretés, telles qu'oxyde de fer, argile et sulfate de chaux; en calculant alors les poids des éléments qui constituent 100

parties de cette matière purifiée, on trouve pour l'outremer bleu :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Silice.....	39,69	42,97	40,81	39,25	39,37
Alumine..	31,82	25,41	30,17	27,97	26,97
Soude....	15,81	17,10	20,40	22,66	18,51
Sodium..	3,03	3,34	2,02	2,28	3,43
Soufre *a*..	2,11	2,31	1,40	1,56	2,38
Soufre *b*..	7,54	8,87	5,20	6,28	9,34
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

La formule demanderait :

Silice.....	38,59	6 SiO^3;
Alumine..	29,19	4 Al^2O^3;
Soude....	17,60	4 NaO;
Sodium...	3,27	1 Na;
Soufre *a*..	2,27	1 S;
Soufre *b*..	9,08	4 S.
	100,00	

Pour l'outremer vert :

	VI.	VII.
Silice.....	40,34	40,38
Alumine..	28,87	29,44
Soude....	17,69	14,45
Sodium...	5.56	5,76
Soufre....	7,54	9,97
	100,00	100,00

La formule demanderait :

Silice.....	38,21	3 SiO^3;
Alumine..	28,90	2 Al^2O^3;
Soude....	17,43	2 NaO;
Sodium...	6,46	1 Na;
Soufre....	9,00	2 S.
	100,00	

Si les valeurs trouvées ne concordent pas complétement avec les valeurs calculées, c'est-à-dire si les nombres trouvés pour le bleu et le vert par des outremers analysés ne sont pas identiques avec ceux que l'on déduit de la formule, cela tient à la préparation même de l'outremer, sur laquelle la température et la qualité de l'argile ont une grande influence. Peut-être le mode d'analyse en est-il aussi cause. Enfin il est possible que les argiles employées à la préparation soient différemment attaquables par les acides et les alcalis.

Le plus beau bleu, c'est-à-dire la combinaison pure, devrait être obtenue en chauffant à une température convenable un silicate de la composition de la néphéline avec un polysulfure de sodium. Il est remarquable que, d'après les expériences faites jusqu'ici, il se forme le plus souvent du vert d'outremer seulement. Ce n'est qu'en pulvérisant la matière ainsi obtenue, la privant par lavage des corps solubles dans l'eau, comme sulfure de sodium excédant, sulfite et sulfate de soude, puis la grillant au contact de l'air après addition de 2 équivalents de soufre pour 2 équivalents d'outremer vert, que l'on obtient 1 équivalent d'outremer bleu et 1 équivalent de sulfate de soude que l'on enlève par l'eau.

L'expérience peut seule apprendre à quelle température se forme la combinaison verte, et à quelle température elle passe au bleu. Dans la dernière opération, l'accès de l'air n'est pas superflu, comme du reste toutes les expériences et la théorie l'indiquent.

La combinaison bleue de l'outremer artificiel est, d'après ses propriétés et d'après l'analyse, semblable à celle de la lazulite et des autres minéraux analogues, la haüyne, la noséane et la sodalite.

Malheureusement il n'existe aucune analyse de lazulite qui soit susceptible d'être exprimée par une formule probable. La dernière analyse, due à Field, correspond à peu

près à la formule

$$3[2(NaO, SiO^3) + Al^2O^3, 2SiO^3] + NaS.$$

Il est évident que tout le soufre n'a pas été trouvé.

Les formules trouvées pour la noséane, la haüyne, la sodalite sont :

Noséane...	$3RO, SiO^3 + 3(Al^2O^3, SiO^3)$	$+ NaOSO^3$;
Haüyne...	» »	$+ 2CaOSO^3$;
Sodalite...	» »	$+ NaCl$.

La comparaison du silicate de ces trois minéraux avec celui de l'outremer indique une ressemblance remarquable qu'il est impossible de méconnaître; le rapport des quantités d'oxygène y est

Soude.	Alumine.	Silice.
1	3	4

tandis que dans l'outremer il est

1	3	$4\frac{1}{2}$

On pourrait, à cause de cette analogie, admettre que l'outremer contient le même silicate que la haüyne et les deux autres minéraux; mais il faudrait alors supposer que l'alcali caustique employé pour la séparation de la silice et de l'argile a enlevé plus de silice qu'il n'en entrait dans la combinaison bleue pure.

NOTICE

Sur un procédé perfectionné de fabrication de la soude artificielle et de l'acide sulfurique ;

Par M. E. KOPP,

Docteur ès sciences, Pharmacien de première classe, ancien professeur de Chimie aux académies de Strasbourg et de Lausanne.

La fabrication de la soude artificielle et de l'acide sulfurique constituant une des industries les plus importantes, il est naturel qu'elle ait été, dans ces derniers temps surtout, le sujet de nombreux travaux et de perfectionne-

ments intéressants; cependant il est facile de constater que l'ancien procédé de Leblanc est encore toujours, à quelques légères modifications près, celui qui est suivi par les manufactures les plus considérables.

Ce fait provient de diverses causes, dont les principales sont : le haut degré de perfection auquel est parvenue la fabrication de l'acide sulfurique; la condensation très-parfaite de l'acide chlorhydrique qu'on a obtenue au moyen des appareils et tours à condensation, et les nombreuses applications de cet acide; le bas prix des matières (chaux et combustible) et la simplicité des appareils exigés pour la transformation du sulfate de soude en carbonate sodique; enfin, la circonstance que la fabrication de l'acide sulfurique, combinée à celle de la soude artificielle et du chlorure de chaux, forme un tout bien complet, bien symétrique, dans lequel presque tous les produits s'utilisent, soit par la vente directe, soit par la réaction des uns sur les autres.

Cependant le procédé Leblanc offre plusieurs désavantages, universellement reconnus; le principal est qu'il entraîne la perte à peu près complète de tout le soufre contenu dans le sulfate de soude; ensuite, il donne naissance, en énorme quantité, à un produit n'offrant que fort peu d'applications, et qui, par ses qualités infectes et nuisibles, est souvent la source de grands embarras et dont on a quelquefois de la peine à se débarrasser; enfin, le traitement des matières dans les fours à calcination pour la préparation de la soude brute est assez difficile, et la bonne réussite dépend beaucoup de l'habileté et de l'attention des ouvriers.

Les plus importantes améliorations qui aient été proposées pour la fabrication de la soude artificielle au moyen du sel marin, l'ont été en vue de remédier au défaut principal du système Leblanc, c'est-à-dire à la perte totale du soufre. Tantôt on a essayé des réactions diverses dans le

but de se passer complétement de la transformation préalable du sel marin en sulfate de soude au moyen de l'acide sulfurique; d'autres fois on a substitué à cet acide des sulfates de peu de valeur; enfin, on a cherché à dégager le soufre de l'oxysulfure de calcium à l'état d'hydrogène sulfuré, qui, brûlé, donnait ensuite naissance à de l'acide sulfureux; d'autres perfectionnements ont eu pour but une condensation plus parfaite de l'acide chlorhydrique, l'emploi des pyrites naturelles à la place du soufre, une saturation plus complète de la soude par l'acide carbonique, l'élimination ou la destruction du soufre de sodium dans les lessives sodiques, enfin une richesse plus grande de carbonate de soude pur dans les sels de soude du commerce.

Si les inventions et perfectionnements n'ont pas été plus généralement adoptées par la pratique, cela provient de ce que souvent ils dérangeaient cette économie et cet ensemble symétrique des opérations dont nous avons parlé plus haut, de ce qu'ils exigeaient l'emploi de substances ou d'appareils plus coûteux que ceux usités dans le procédé ordinaire de fabrication; ou enfin, de ce qu'ils ne s'appliquaient seulement qu'à certaines circonstances ou certaines localités particulières. Le nouveau procédé que nous allons décrire nous paraît exempt des différents inconvénients que nous venons de signaler.

En effet, il présente les avantages suivants :

1°. Il permet d'opérer avec les appareils et fours actuellement employés dans le procédé ordinaire de fabrication de la soude artificielle et de l'acide sulfurique.

2°. Il dispense de l'emploi de la chaux et de la craie, et par là même évite complétement la production de l'oxysulfure de calcium, source de pertes et d'inconvénients nombreux pour beaucoup de fabriques.

3°. Il permet de recouvrer tout le soufre renfermé dans le sulfate de soude, et de le reconvertir avec une grande facilité en acide sulfurique.

6.

4°. Il rend toute perte d'alcali impossible, puisqu'il n'y a plus de résidu qu'on soit obligé de jeter.

5°. Enfin, il rend la préparation de la soude plus indépendante de l'habileté des ouvriers, et permet d'opérer, dans le même temps et avec les mêmes appareils, sur des quantités de matière plus considérables.

Le principe de l'invention consiste dans la fabrication, au moyen du sulfate de soude, d'une soude brute métallifère, au lieu de la soude brute calcaire ordinaire.

Cette nouvelle soude brute métallifère, traitée d'une certaine manière, produit d'un côté une solution aqueuse de carbonate de soude, et de l'autre côté un résidu insoluble de sulfures métalliques; ces sulfures métalliques grillés convenablement fournissent, de leur côté, un résidu d'oxydes et de gaz sulfureux, qui est converti en acide sulfurique dans les chambres de plomb ordinaires. Cet acide sulfurique sert à convertir du sel marin en gaz chlorhydrique et en sulfate de soude, et au moyen du sulfate de soude et des oxydes métalliques on reproduit une nouvelle quantité de soude brute métallifère.

Il en résulte que dans nos fabriques, opérant d'après ce procédé, en supposant qu'il n'y ait point de pertes, des quantités indéfinies de sel marin peuvent être converties en carbonate de soude et en acide chlorhydrique, n'exigeant pour cela que du combustible et la quantité de nitrate de soude nécessaire pour transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Les détails suivants suffiront pour donner une idée claire de la marche des opérations, et je m'attacherai surtout à décrire la fabrication de la *soude brute ferrugineuse,* le fer étant de tous les métaux celui qui présente le plus d'avantages, soit à cause de son bas prix, soit à cause des propriétés chimiques de ses oxydes et sulfures.

Les proportions indiquées sont celles qui sont employées dans une grande manufacture du Lancashire, en Angleterre

(celle de MM. Blythe et Benson, à Church, près Manchester), qui produit plusieurs milliers de tonnes par an d'après ce nouveau procédé.

Première opération. — Mélange des matières.

On mélange assez intimement 125 kilogrammes de sulfate de soude sec avec 80 kilogrammes de peroxyde de fer et 55 kilogrammes de charbon.

Il est évident qu'il n'y a rien d'absolu dans ces proportions, et qu'elles peuvent varier suivant le plus ou le moins de pureté du sulfate de soude, du peroxyde de fer et du charbon.

Les observations suivantes suffiront pour guider le manufacturier, soit pour ce qui concerne les matières à mélanger, soit pour les proportions, soit pour le poids total du mélange.

Quant aux matières :

Le sulfate de soude peut, sans inconvénient, contenir des quantités plus ou moins grandes de sel marin; seulement, dans ce cas, il ne faudra ajouter le peroxyde de fer et le charbon qu'en quantités proportionnelles au sulfate de soude pur et sec renfermé dans le sulfate de soude brut. On emploie ce dernier tel qu'il sort des fours à calcination (comme résidu de la réaction de l'acide sulfurique sur le sel marin), en ayant soin de concasser les morceaux trop volumineux.

Le peroxyde de fer doit être pesé sec et en poudre assez fine; il est important qu'il soit aussi pur que possible.

Pour la première opération, au lieu du peroxyde artificiel ou naturel (hématite, fer oligiste), on peut faire usage de carbonate de fer (fer spathique), d'oxyde de fer magnétique, de battiture de fer, ou même de grenaille de fonte ou de fer métallique; mais, dans ce dernier cas, il faudra diminuer la quantité de charbon, puisque le fer métallique agit comme réducteur sur le sulfate de soude.

Comme on le verra plus loin, quel que soit le composé

de fer employé, même lorsqu'on s'est servi de fer métallique à la première opération, on n'a plus tard à opérer que sur le peroxyde de fer.

Le mélange de sulfate de soude et de peroxyde de fer qu'on obtient comme résidu dans le procédé qui consiste à décomposer le sel marin par le sulfate de fer, s'adapte admirablement à mon nouveau procédé de fabrication de la soude, puisque, si les proportions ont été choisies convenablement, on n'a qu'à y ajouter la quantité de charbon requise.

Quant au charbon, on peut faire usage, soit de charbon de bois, soit de coke, soit de menu de houille, de lignite ou d'anthracite, soit même de toute autre substance réductrice organique; seulement la quantité en devra augmenter, à mesure que le pouvoir réducteur diminue. En Angleterre, on se sert de menu de houille de qualité ordinaire.

Maintenant, quant aux proportions :

Il faut observer qu'il est indispensable d'employer une proportion de peroxyde de fer telle, que le fer qui s'y trouve puisse se combiner avec tout le soufre de sulfate de soude, pour représenter la combinaison SFe (200 de soufre + 350 de fer) : sur 9 de sulfate de soude pur et sec, il convient donc de ne pas employer moins de 5 de peroxyde de fer pur et sec; il est avantageux de mettre un petit excès d'oxyde de fer.

Si le peroxyde de fer contenait du calcaire, il faudrait préalablement l'en débarrasser en le traitant à froid ou à une douce chaleur par de l'acide chlorhydrique très-étendu, et lavant ensuite parfaitement; car la chaux, dans le cours des opérations, se transformerait successivement en sulfure de calcium, puis en sulfate de chaux, puis, de nouveau, en sulfure de calcium, etc., augmentant inutilement le volume des matières à manipuler, et consumant en pure perte du charbon et de la chaleur.

Le charbon ne doit pas être employé en excès, d'abord parce qu'il favorise la présence du sulfure de sodium dans le sel de soude, et cela malgré l'emploi d'une quantité convenable d'oxyde de fer, et ensuite parce que l'excès de carbone restant avec le sulfure de fer, on obtiendrait plus tard, en grillant ce dernier, un acide sulfureux mélangé d'acide carbonique.

Il convient donc de diminuer la proportion du charbon jusqu'à ce que l'on découvre dans les blocs de soude brute ferrugineuse la présence d'une très-minime quantité de sulfate de soude non décomposé.

Finalement, quant au dosage, c'est-à-dire quant au poids total du mélange à introduire dans le four à calcination, ce poids dépend principalement des dimensions du four; je ferai seulement observer qu'on peut opérer sur une charge une et demie et presque deux fois plus grande que celle usitée lorsqu'on prépare la soude brute calcaire ordinaire; cela provient de ce que la soude brute ferrugineuse se travaille beaucoup plus facilement, le mélange devenant bien plus rapidement pâteux et finalement presque liquide.

Les détails qui précèdent permettent à tout fabricant de composer un mélange convenable et approprié aux fours et appareils déjà en usage.

Deuxième opération. — Calcination.

Le sulfate de soude, le peroxyde de fer et le charbon, ayant été intimement mélangés, sont ensuite introduits dans le four à calcination, qui est exactement semblable au four servant à la préparation de la soude brute calcaire.

Pour utiliser complétement la chaleur, il convient que le four soit à deux et même à trois étages, l'étage inférieur étant celui le plus rapproché du foyer. Le four contient, dans ce dernier cas, simultanément trois charges qu'on fait successivement descendre, et qu'on remplace au fur et à

mesure de l'extraction des charges calcinées et terminées au premier étage, voisin du foyer.

Le traitement du mélange dans le four est semblable à celui du mélange pour la soude brute calcaire, et les phénomènes observés sont presque identiques : la matière se ramollit, devient pâteuse, puis de plus en plus fluide, à mesure qu'elle est brassée et ramenée plus en avant vers le feu; des flammes jaunâtres se dégagent abondamment de tous les points de la surface en produisant une espèce d'ébullition; lorsque la réaction, qui a été très-vive, commence à se ralentir, lorsque les flammes deviennent de moins en moins volumineuses et abondantes, lorsque la masse s'affaisse et devient tranquille, présentant l'aspect d'une pâte mince, homogène, semi-liquide, alors l'opération est achevée, et l'on se hâte de sortir la matière du four et de la faire couler encore rouge dans une espèce de wagon en tôle, où on la laisse refroidir et se solidifier, après l'avoir couverte, pour la garantir un peu du contact de l'air.

Après le refroidissement, la soude brute ferrugineuse se présente sous forme de bloc parallélipipède, d'un aspect noirâtre, plus ou moins poreux, très-dur, et d'une densité assez considérable. Lorque l'opération a été bien conduite, le bloc est très-dense, sa surface a un reflet cuivré, et, lorsqu'on le brise, la cassure présente un aspect uniforme, cristallin, à reflet métallique verdâtre très-brillant.

Troisième opération. — Délitation et carbonation.

La soude brute ferrugineuse étant ainsi préparée, il s'agit de la traiter de manière à en obtenir, d'un côté du carbonate de soude soluble, et de l'autre du sulfure de fer insoluble.

Si l'on voulait opérer sur elle comme sur la soude brute calcaire, c'est-à-dire la concasser après refroidissement complet et épuiser les morceaux par un lavage méthodique

à l'eau, soit froide, soit tiède, soit bouillante, on n'obtiendrait que de mauvais résultats. En effet, la masse se gonfle, devient très-volumineuse, difficile à laver, et ne fournit que des liqueurs peu chargées, colorées en brun noirâtre ou en vert foncé, ne s'éclaircissant que très-lentement au contact de l'air, et renfermant beaucoup de soude caustique accompagnée le plus souvent de sulfure de sodium.

Le lavage devient, au contraire, des plus faciles lorsqu'on fait subir à la soude brute ferrugineuse une altération très-remarquable, que nous appellerons la *délitation,* et qui constitue une des opérations les plus importantes de notre procédé.

Voici en quoi elle consiste :

Lorsqu'un bloc de soude brute ferrugineuse est abandonné sous un hangar à l'influence de l'air atmosphérique, on le voit bientôt se modifier profondément, et avec d'autant plus de rapidité que l'air est plus chargé d'humidité et d'acide carbonique.

La surface perd son éclat et son état compacte; le bloc se fendille, s'effleurit, et se recouvre d'une matière pulvérulente, volumineuse, noirâtre ou grise-noirâtre, dont la quantité augmente avec une telle rapidité, qu'au bout de plusieurs heures le bloc entier se trouve recouvert et enseveli sous une petite montagne de la matière pulvérulente.

Cette transformation est produite par l'absorption simultanée d'oxygène, de vapeur d'eau et d'acide carbonique, en même temps qu'il y a dégagement de chaleur. Cette dernière est très-sensible à la main en l'introduisant à une petite profondeur dans la masse pulvérulente, jusque dans le voisinage de la partie non encore modifiée du bloc. Si on abandonne le tout à lui-même, bientôt la température s'élève au point qu'il y a ignition, suroxydation; la poudre prend un aspect rougeâtre, et en la lessivant on en extrait du sulfate de soude renfermant seulement 10 à 15 pour 100 de

carbonate de soude : le résidu insoluble se compose d'oxyde de fer avec une certaine quantité de sulfure de fer.

Mais le résultat est tout différent si l'on prévient l'élévation de température, et l'on atteint ce but très-facilement en empêchant la poudre de s'accumuler autour de la portion non délitée du bloc, qui doit toujours rester à nu, et exposé à l'action de l'oxygène, de l'humidité et de l'acide carbonique. Dans ce cas, au bout d'un certain temps, tout le bloc s'est transformé en la matière pulvérulente délitée. Celle-ci, si elle est restée suffisamment longtemps à l'air pour se saturer complétement d'acide carbonique, fournit par la lixiviation une belle solution de carbonate de soude et un résidu formé principalement de sulfure de fer. Mais l'expérience en grand ayant démontré que la saturation par l'acide carbonique de l'atmosphère ne se faisait que lentement et qu'elle était accompagnée d'une légère suroxydation de la poudre délitée, il a été trouvé avantageux de saturer artificiellement cette dernière, en l'exposant à l'action d'un courant d'acide carbonique froid et humide. C'est cette opération que nous désignons sous le nom de *carbonation*.

La disposition suivante, extrêmement simple, satisfait parfaitement aux meilleures conditions de délitation et de carbonation.

Au-dessus d'un sol parfaitement dallé et entouré de murs, on place, à 2 ½ mètres de hauteur, un plancher à claire-voie, formé de grilles en fonte, dont les barreaux présentent un écartement de 1 à 1 ½ centimètre. Il est avantageux de creuser la terre à environ 1 mètre de profondeur, pour que la porte menant dans cette espèce de caveau soit à pareille distance au-dessus du sol et qu'on ait à descendre un plan incliné pour arriver sur les dalles. A 2 ½ mètres au-dessus du plancher à grille, on établit une toiture, en ayant soin de pratiquer dans les murs qui la supportent des jours très-larges et très-nombreux, pour permettre à l'air d'y circuler et de s'y renouveler avec la plus grande facilité.

L'air ne peut pénétrer dans le compartiment inférieur ou dans le caveau qu'en passant à travers les espaces que laissent entre eux les barreaux de la grille. Mais cela n'arrive guère, puisqu'on a soin d'y faire parvenir, par plusieurs ouvertures pratiquées dans les murs, un courant continu d'acide carbonique froid et saturé d'humidité. L'acide carbonique est produit en Angleterre, où fonctionne cet appareil, par la combustion complète de coke dans un foyer fermé, dans lequel l'air est chassé par un ventilateur; les produits de la combustion passent par des canaux en fonte, refroidis extérieurement et ayant les parois intérieures constamment humectées par un courant d'eau; et ce n'est donc qu'après avoir perdu sa haute température et s'être saturé d'humidité que l'acide carbonique arrive dans le caveau. Enfin, des dispositions sont prises pour qu'en cas de besoin, lorsque l'atmosphère est très-sèche, on puisse entretenir humide, au moyen de filets d'eau, la partie intérieure de la toiture et des murs.

Voici maintenant comment on opère :

Les blocs de soude brute ferrugineuse, après complet refroidissement, sont amenés sur le plancher à claire-voie et placés debout sur une des petites faces; à mesure que le bloc se délite, la portion délitée pulvérulente tombe à travers la grille et s'accumule sur le sol dallé, où elle se sature immédiatement d'acide carbonique. L'absorption de ce dernier est tellement rapide, qu'on n'a qu'à arrêter le ventilateur pendant une à deux minutes pour faire disparaître complétement tout indice de la présence de l'acide carbonique dans le caveau.

La portion non délitée du bloc restant ainsi constamment à nu et soumise à l'action de l'atmosphère, le bloc ne tarde pas à se fendiller et à se diviser spontanément en fragments plus ou moins gros. Chaque fois qu'un nouveau bloc est amené, l'ouvrier a soin de faire tomber à travers la grille la poudre délitée qui aurait pu s'accumuler au sommet de

quelques blocs, et là où il ne reste plus que des fragments très-réduits de plusieurs blocs, il les réunit pour faire une place vide prête à recevoir un nouveau parallélipipède de soude brute ferrugineuse récemment préparé.

Un bloc de 250 kilogrammes exige au maximum 1 mètre carré de place pour sa délitation, qui prend huit à dix jours pour être complète. Il s'ensuit qu'un bâtiment long de 20 mètres et large de 10 mètres suffirait pour deux cents blocs, qui fourniraient plus de 50 000 kilogrammes de poudre en dix jours ou 5 000 kilogrammes en un jour.

Dix quintaux métriques de menu coke, valant en Angleterre de 7 à 8 francs, suffisent pour carbonater 90 à 100 quintaux de carbonate de soude sec et pur.

Dans les localités où le combustible est cher et la main-d'œuvre moins coûteuse, il peut y avoir avantage à laisser la carbonation s'opérer par le secours seul de l'atmosphère, en ayant soin d'humeoter légèrement la poudre délitée et de la retourner fréquemment, ou bien on peut rassembler de temps en temps la poudre, l'humecter et la soumettre dans des canaux à l'action des produits gazeux un peu refroidis, qui proviennent des fours à calcination.

Quel que soit le procédé adopté, la matière délitée, prête à être lessivée, doit présenter les caractères suivants : elle doit être pulvérulente, fine, d'une couleur grise ou grise-noirâtre, et ne doit point contenir de fragments plus gros et durs. Il est toujours avantageux de faire passer la poudre à travers un cylindre tamiseur, pour se débarrasser des matières pierreuses, qu'on lessive à part, ayant soin de rejeter le résidu insoluble. Les matières pierreuses ou terreuses proviennent ordinairement du four à calciner ou du menu de houille. La poudre tamisée, agitée avec de l'eau froide ou tiède, doit former une liqueur qui s'éclaircit parfaitement au bout de cinq à dix minutes, laissant déposer un précipité lourd, d'un noir foncé, souvent à reflet cuivré, et fournissant une solution parfaitement claire, lim-

pide, incolore ou tout au plus d'une teinte jaunâtre à peine appréciable.

Quatrième opération. — Lixiviation.

La lixiviation doit être faite méthodiquement, soit par filtration, soit par décantation, d'après les procédés rationnels parfaitement connus, au moyen d'eau tiède de 30 à 40 degrés centigrades. Les solutions faibles sont employées à lessiver de nouvelles quantités de poudre délitée et carbonatée.

Lorsque la température extérieure n'est pas trop élevée, les solutions fortes fournissent généralement, sans concentration préalable, après vingt-quatre à quarante-huit heures, une abondante et belle cristallisation de carbonate de soude, en gros cristaux hydratés parfaitement transparents et incolores.

En jetant dans la liqueur refroidie un morceau de carbonate de soude calciné, on hâte souvent extraordinairement la cristallisation. Par l'évaporation à sec et une légère calcination, les eaux mères et les liqueurs un peu faibles donnent pour résidu un sel de soude tout à fait blanc, de 80, 85, 90 et même 95 pour 100, suivant qu'on a apporté plus ou moins de soin à la pureté des matériaux, au choix des proportions et à l'exécution des diverses opérations qui ont été décrites.

Le résidu des lavages, formé principalement de sulfure de fer, d'un aspect à la fois noirâtre et cuivré, ayant été à peu près complétement épuisé, est recueilli sur des filtres où sur une surface poreuse, pour qu'il puisse s'égoutter le plus possible.

Dans cet état il ne s'altère que très-lentement; une fois égoutté, on peut le traiter de diverses manières; ou bien on le dessèche imparfaitement en couches pas trop épaisses sur des plaques chauffées, ou bien on se contente de le presser fortement, en lui donnant le plus convenablement la forme

de briques. Ce sulfure de fer est tellement combustible, qu'il prend feu même au-dessous de 100 degrés et brûle comme de l'amadou, lorsque la dessiccation est poussée au point de devenir à peu près complète.

Cinquième opération — Calcination du sulfure de fer.

La calcination du sulfure de fer se fait avec la plus grande facilité, soit sur des plaques de fonte chauffées au rouge sombre, soit mieux encore sur la sole d'une espèce de four à reverbère, ou de moufle de grande dimension, chauffés extérieurement. Il est très-aisé de disposer ce chauffage de telle manière, que les produits de la combustion puissent être utilisés à la carbonation de la poudre délitée. Il est avantageux de diviser le four à combustion du sulfure de fer en deux compartiments, ou du moins d'introduire la charge en deux fois, pour que la calcination puisse s'achever d'un côté, lorsqu'on la fait seulement commencer de l'autre. On introduit le sulfure de fer encore légèrement humide et on ne le remue pas pendant la première heure. Il dégage d'abord de la vapeur d'eau, dont la présence favorise la formation de l'acide sulfurique, puis il s'enflamme et ne présente bientôt qu'une masse incandescente, dégageant des torrents d'acide sulfureux; lorsque la combustion devient moins vive, on remue de temps à autre la poudre avec un ringard en fer : en opérant ainsi, pas la moindre parcelle de fer n'est entraînée dans les chambres de plomb. Au bout de trois heures, la calcination est complète, et en sortant la matière du four, on trouve un oxyde de fer rouge-cramoisi, en poudre très-fine.

On comprend facilement comment la combustion de ce sulfure de fer peut remplacer la combustion du soufre ou des pyrites naturelles pour la préparation de l'acide sulfurique.

Quelques kilogrammes de ces derniers, brûlés additionnellement avec notre sulfure de fer, suppléeront facilement

au déficit de soufre provenant soit de pertes accidentelles, soit de soufre qui aurait pu rester avec le sel de soude à l'état de sulfate ou de sulfure sodiques, ou qui aurait encore pu se dégager du peroxyde de fer sous forme de gaz sulfureux après sa sortie du four à griller.

L'acide sulfurique préparé dans les chambres de plomb au moyen de l'acide sulfureux dégagé dans le grillage du sulfure de fer, servant à décomposer une nouvelle portion de sel marin pour produire du sulfate de soude et l'acide chlorhydrique, il est aisé de comprendre comment, par l'intervention des oxydes et sulfure de fer, le même soufre peut être utilisé un grand nombre de fois pour aider à la transformation du sel marin en carbonate de soude.

En réfléchissant à la circonstance que rien n'est plus jeté dans ce nouveau procédé de fabrication, on comprend que les impuretés du sel marin, du sulfate de soude, de la houille et les matières détachées des fourneaux et appareils doivent peu à peu s'accumuler dans le sulfure et le peroxyde de fer; aussi au bout d'un certain temps est-il bon de renouveler celui-ci. Mais ce temps est beaucoup plus considérable qu'on ne serait disposé à le penser de prime abord : on se l'explique, en observant que les impuretés les plus grossières sont éliminées par le tamisage; que la silice, l'alumine, l'acide phosphorique, sont constamment enlevés par la soude, et qu'on peut se débarrasser de la chaux et de la magnésie en traitant le peroxyde de fer (préalablement lavé pour en extraire le sulfate de soude qu'il renferme) par un peu d'acide chlorhydrique extrêmement étendu. La pratique a montré qu'un peroxyde de fer, renfermant même jusqu'à 40 degrés d'impuretés, continuait à fournir de très-bonnes soudes.

Cette même circonstance montre que, dans le nouveau procédé, il ne peut plus y avoir de perte d'alcali, quand même le sulfure de fer n'aurait pas été complétement épuisé, puisque la soude qu'on y laisse se retrouve, après la calcination du sulfure, à l'état de sulfate de soude dans le

peroxyde de fer et fait partie intégrante d'un nouveau bloc de soude brute ferrugineuse, préparé avec ce peroxyde.

C'est même à la présence d'une quantité assez notable de soude, qui reste insoluble dans le sulfure de fer, que celui-ci doit la propriété de brûler avec tant de facilité et de fournir un peroxyde très-fin, très-poreux et d'une nuance assez belle pour qu'on puisse parfaitement l'utiliser comme couleur, après en avoir extrait le sulfate de soude par un lavage à l'eau bouillante.

Il est évident qu'en faisant usage de peroxyde de fer, renfermant déjà du sulfate de soude, il faut considérablement changer les proportions du mélange pour la soude brute ferrugineuse. L'expérience a enseigné que le dosage le plus avantageux se rapprochait des proportions suivantes :

125 kilog. de sulfate de soude;
140 kilog. de peroxyde de fer, provenant du sulfure;
70 à 75 kilog. de charbon.

Et ces proportions sont ensuite conservées pour toutes les opérations subséquentes, aussi longtemps que dure la rotation du même oxyde et sulfure de fer.

Ce n'est qu'en employant un peroxyde de fer nouveau ou un peroxyde épuisé par l'eau bouillante, qu'il faudrait adopter pour la première fabrication de la soude brute ferrugineuse les proportions indiquées au commencement.

En substituant au fer et à ses oxydes le manganèse ou le zinc, on produit dans les mêmes circonstances des soudes brutes manganifères et zincifères, qui permettent également de fabriquer le sel de soude, tout en recouvrant le soufre ; mais l'expérimentation en grand a démontré que le manganèse et le zinc, outre qu'ils sont d'un prix plus élevé, ne présentent pas autant d'avantages dans la fabrication continue que le fer. C'est surtout l'opération de la

délitation et de la carbonation qui présente certaines difficultés avec le manganèse et le zinc.

Théorie du nouveau procédé de fabrication de la soude et de l'acide sulfurique.

$2\,Fe^2O^3$........	2000
$3\,SO^3\,NaO$......	2670
16 Carbone......	1200
Mélange....	5870

Par la calcination il se forme $Fe^4\,Na^3\,S^3$ et il se dégage $14\,CO + 2\,CO^2$.

Le bloc de soude brute ferrugineuse $Fe^4Na^3S^3$ pèse 2870. En effet

Fe^4.....	1400
Na^3.....	870
S^3......	600
	2870

Le bloc exposé au contact de l'atmosphère humide absorbe O^2, puis $2\,CO^2$, plus de l'eau, et se transforme en

$$\left.\begin{array}{ccc} Fe^4Na^3S^3 + & 2\,O + & 2\,CO^2 \\ (2870) & (200) & (550) \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{lll} Fe^4NaS^3\ldots & 2290 & \text{insoluble;} \\ 2\,(CO^2NaO). & 1330 & \text{soluble.} \end{array}\right.$$

3620 poudre délitée.

[A la vérité la réaction ne s'arrête pas complétement à ce résultat; $Fe^4\,Na\,S^3$ est lui-même plus ou moins attaqué; une certaine quantité de sodium est oxydé, carbonaté et enlevé plus tard par le lessivage, mais l'altération ne se fait que d'une manière très-lente et incomplète, souvent avec une légère oxydation du sous-sulfure de fer lui-même. Il faut une action longtemps prolongée de O, CO^2 et d'humidité pour enlever $\frac{1}{3}$ de Na, et il est presque impossible d'en enlever plus de la moitié.]

Un bloc de soude ferrugineuse brute pesant 2 870 donne 3 620 de poudre délitée et carbonatée, d'où le lavage extrait

1 330 de $CO^2\,NaO$, laissant 2 290 de résidus insolubles noirs de sulfures de Fe et Na.

$Fe^4\,Na\,S^3$ peut se représenter par $Fe^4\,S^2 + Na\,S$.

Le résidu noir, au lieu d'être immédiatement grillé dans le four à griller, est maintenant exposé encore humide au contact de l'air froid. Il y a oxydation, élévation de température, mais l'état humide de la poudre prévient l'ignition et le dégagement de SO^2. Il y a oxydation générale des sulfures plus ou moins complète, suivant qu'on prolonge l'exposition à l'air.

Les équations suivantes représentent les produits formés aux diverses époques d'oxydation :

$$Fe^4\,S^3\,Na + O^4 = Fe^4\,S^2 + SO^3\,NaO;$$
$$Fe^4\,S^3\,Na + O^7 = Fe^2\,S^2 + Fe^2\,O^3 + SO^3\,NaO;$$
$$Fe^4\,S^3\,Na + O^{11} = Fe\,S + \dddot{S}\,\dot{Fe} + Fe^2\,O^3 + SO^3\,NaO;$$
$$Fe^4\,S^3\,Na + O^{15} = 2\,(\dddot{S}\,\dot{Fe}) + Fe^2O^3 + \dddot{S}\,\dot{Na}.$$

Le produit plus ou moins oxydé étant grillé fournit $2\,(SO^2)$ et pour résidu $2\,(Fe^2\,O^3) + SO^3\,NaO$.

$$\left.\begin{array}{ll} Fe^4\,S^3\,Na & +\ O^{14} \\ (2290) & (1400) \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{lr} 2\,(Fe^2\,O^3) & 2000 \\ \dddot{S}\,\dot{Na} & 890 \end{array}\right\}\ 2\,890 \text{ résidu grillé.}$$

$$2\,SO^2 = 800 \text{ pourrait former } 1225 \text{ de } SO^3\,H^2\,O.$$

Par une nouvelle opération on ajoute au résidu du grillage, pesant 2 890, de nouveau $2\,(SO^3\,NaO)$, pesant 1 780 + 16 carbone pesant 1 200 : ce qui donne le mélange primitif de

$$2\,(Fe^2\,O^3) + 3\,(\dddot{S}\,\dot{Na}) + 16\,C = 5\,870.$$

Dans la pratique, comme une partie de la soude du composé $Fe^4\,S^3\,Na$ a été enlevée, ce qui fait que le résidu du grillage contient proportionnellement plus de $Fe^2\,O^3$ et moins même de $SO^3\,NaO$, on a trouvé avantageux de forcer un peu la dose de $\dddot{S}\,\dot{Na}$, qu'on ajoute de nouveau, soit pour

remplacer le $SO^3 NaO$ qui manque, soit pour utiliser Fe^2O^3 mis en excès, puisqu'on a pris de nouveau 2 890 parties du résidu grillé.

Mais cependant il faut se garder d'ajouter un excès de $SO^3 NaO$, qui occasionnerait au lessivage de la poudre délitée et carbonatée, du carbonate de soude renfermant du sulfate ou du sulfure sodique.

Avant de terminer cette Notice, qu'il me soit encore permis de faire observer que ce nouveau procédé n'est pas fondé seulement sur des expérimentations positives et des analyses exactes faites dans le laboratoire, mais que depuis dix mois il est mis en pratique avec un succès complet dans un très-grand établissement, et qu'il a par conséquent déjà reçu la sanction de l'expérience.

SUR LA FORMATION DE L'ALDÉHYDE CAPRYLIQUE;

PAR M. JULES BOUIS.

Depuis que j'ai fait connaître le mode de formation de l'alcool caprylique, divers chimistes, en France et à l'étranger, ont répété mes expériences, et deux d'entre eux sont arrivés à des résultats contradictoires. Dans mon Mémoire sur l'alcool caprylique (inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIV, pages 77 et suivantes), je n'avais pas jugé convenable de réfuter les opinions contraires; les faits parlaient assez d'eux-mêmes. Cependant M. Limpricht a avancé que, par la distillation de l'huile de ricin sur la potasse, on n'obtient ni alcool œnanthylique, ni alcool caprylique, mais bien de l'aldéhyde caprylique. Cette assertion, émise avec trop de confiance par un chimiste habile, mérite de ma part quelques observations qui suffiront, je l'espère, pour expliquer les résultats obtenus par les différents opérateurs et décider la



question de manière à ce qu'il ne puisse plus y avoir d'incertitude.

J'ai déjà fait observer (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIV, page 107) que, pour avoir de l'alcool caprylique à l'état de pureté, il fallait le distiller plusieurs fois sur la potasse solide, afin de détruire une matière étrangère qui devient brune et visqueuse. Cette substance, qui peut ne se trouver dans l'alcool caprylique qu'en très-minimes proportions, est en grande partie de l'aldéhyde caprylique, et je vais indiquer les circonstances dans lesquelles elle peut se produire.

J'ai formé du ricinolate de soude au moyen d'acide ricinolique pur, extrait de la ricinolamide; par l'addition du sel marin, j'ai séparé l'excès d'alcali; le ricinolate lavé à l'eau salée et puis à l'eau a été bien exprimé, desséché et soumis à la distillation sèche; j'ai obtenu un liquide parfaitement limpide, réduisant l'azotate d'argent en couche miroitante, se combinant avec les bisulfites alcalins. Pendant la réaction il ne s'est dégagé aucun gaz; le résidu de la cornue ne contenait pas une trace d'acide sébacique.

N'ayant pas eu assez de matière pour l'étudier complétement, j'ai cherché à la produire directement avec l'huile de ricin. A cet effet, j'ai saponifié cette huile avec la soude et, comme précédemment, j'ai enlevé l'excès d'alcali par le chlorure de sodium; le savon bien exprimé a été redissous dans l'eau et reprécipité par le sel, de manière à enlever les dernières traces de soude libre. Après l'avoir lavé à l'eau salée et puis à l'eau pure, on l'a exprimé à une forte presse et desséché complétement.

Ce savon, soumis par petites portions à la distillation, a fourni un liquide limpide, incolore, bouillant vers 172 degrés, réduisant l'azotate d'argent ammoniacal en couche miroitante et se combinant aux bisulfites alcalins; traité par la potasse solide à chaud, il brunit fortement et forme une masse spongieuse sans pouvoir distiller; l'addition de

l'eau en sépare une couche huileuse brune qui a les mêmes propriétés que le résidu de la distillation sur la potasse de l'alcool caprylique brut. Le boursouflement du savon rend la conduite de l'opération difficile.

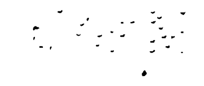
Le sel de soude resté dans la cornue fournit des acides dans lesquels on ne peut constater la présence de l'acide sébacique.

Les mêmes matières se forment plus facilement en distillant à une basse température le savon de baryte, obtenu au moyen de chlorure de barium et du savon de potasse ou de soude de l'huile. Ce savon de baryte se sépare de l'eau dans laquelle on le chauffe; il fond au-dessous de 100 degrés; il est très-élastique, s'étire en fils qui deviennent très-cassants; il ne se boursoufle pas par l'action d'une chaleur modérée.

Ainsi, par la distillation sèche des ricinolates, sans excès d'alcali, on donne naissance à un liquide qui, comme nous le verrons plus bas, présente la composition de l'aldéhyde caprylique. Dans ce cas on n'obtient ni alcool caprylique, ni acide sébacique, ce qui s'accorde avec l'absence de dégagement d'hydrogène.

Ces faits établis vont maintenant nous donner la clef de ce qui se produit dans la préparation de l'alcool caprylique.

En chauffant l'huile de ricin avec un excès de potasse ou de soude, il est facile de comprendre, d'après ce qui précède, que l'on peut obtenir à volonté de l'alcool caprylique ou de l'aldéhyde caprylique. Si en effet la température est élevée assez brusquement pour fondre l'alcali, il y a formation d'alcool à peu près pur, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène, et alors on constate la présence de l'acide sébacique dans le savon, comme l'indique l'équation :



$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{6}}_{\text{Acide ricinolique.}} + 2(KO, HO) = \underbrace{\left\{ \begin{matrix} C^{20}H^{16}O^{8} \\ K^{2} \ldots \end{matrix} \right\}}_{\text{Sébate de potasse.}} + \underbrace{C^{16}H^{18}O^{2}}_{\text{Alcool caprylique.}} + 2H.$$

Mais si l'opération est conduite très-lentement, si la température ne dépasse pas 225 ou 230 degrés, le produit de la distillation se composera, malgré le grand excès d'alcali, d'un mélange en proportions variables d'alcool et d'aldéhyde. Le savon contiendra d'autant moins d'acide sébacique qu'il y aura eu plus d'aldéhyde et par suite moins d'alcool.

En se plaçant dans ces dernières conditions, c'est-à-dire en ménageant la température, le liquide distillé, traité par le bisulfite de soude ou d'ammoniaque, se prend en une masse cristalline ou gélatineuse, que l'on presse fortement dans un linge fin pour faire écouler l'alcool caprylique et l'excès du sel employé. La matière exprimée est décomposée par l'eau chaude et recombinée au bisulfite jusqu'à ce que le produit soit pur; la combinaison est insoluble dans l'alcool froid.

L'aldéhyde caprylique est un liquide incolore, très-réfringent, dont la densité est égale à 0,818 à 19 degrés; il entre en ébullition à 171 degrés sous la pression ordinaire. Son odeur est assez forte et rappelle celle du fruit du bananier; sa saveur est caustique; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses; il brûle avec une très-belle flamme éclairante, sans fumée.

L'aldéhyde caprylique réduit l'azotate d'argent ammoniacal en donnant un beau miroir métallique; elle ne paraît pas s'oxyder à froid sous l'influence de l'air et même de l'oxygène. J'ai conservé, pendant plusieurs mois, dans l'oxygène et en présence du noir de platine, de l'aldéhyde caprylique qui n'a pas subi la moindre altération. J'ai aussi essayé sans succès de l'oxyder en faisant barboter une grande quantité d'oxygène à la température ordinaire. Le

ballon étant au contraire chauffé, l'aldéhyde se colore immédiatement par le passage de l'air, et la matière s'acidifie rapidement. Je n'ai pu toutefois réussir à la transformer entièrement en acide caprylique; l'oxygène employé dans les mêmes circonstances agit avec trop d'activité et brûle la matière. Ainsi à froid l'oxygène est sans action sur l'aldéhyde caprylique; à chaud, la réaction se fait avec une si grande rapidité, qu'une explosion peut s'ensuivre.

Il n'en est pas de même pour l'alcool caprylique; en effet, j'ai fait passer 15 litres d'oxygène dans 100 grammes environ d'alcool caprylique très-pur, tenu en ébullition dans un petit ballon surmonté d'un réfrigérant en verre, et je n'ai pu constater après l'opération la plus petite trace d'acidification.

L'acide azotique exerce une action très-vive sur l'aldéhyde caprylique et donne à peu près les mêmes produits qu'avec l'alcool caprylique. La potasse la brunit et la transforme en une matière brune, visqueuse, non volatile, que j'ai déjà signalée à l'occasion de la purification de l'alcool caprylique.

L'aldéhyde caprylique se combine avec les bisulfites alcalins, sans qu'on puisse observer la moindre élévation de température, et ce caractère la distingue de l'œnanthol qui, traité de la même manière, produit une élévation de température considérable; une autre particularité qui ne permet pas de confondre ces deux aldéhydes, c'est que les combinaisons obtenues avec les bisulfites et l'aldéhyde caprylique sont insolubles dans l'eau chargée de bisulfite, et le contraire a lieu avec l'œnanthol; pour ce dernier on ne peut détruire le composé qu'au moyen du carbonate de soude ou d'un acide, tandis que l'eau suffit pour séparer l'aldéhyde caprylique du bisulfite.

L'aldéhyde caprylique, purifiée plusieurs fois et ayant un point d'ébullition fixe à 171 degrés, a donné à l'analyse les

résultats suivants :

I. $0^{gr},535$ de matière ont donné 0,612 d'eau et 1,466 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},361$ de matière ont donné 0,410 d'eau et 0,990 d'acide carbonique.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.
Carbone......	74,72	74,78
Hydrogène....	12,70	12,61
Oxygène......	»	»

La formule exigerait :

C^{16}.....	96	75,00
H^{16}.....	16	12,50
O^{2}.....	16	12,50
		100,00

Les analyses s'accordent donc bien pour attribuer à l'aldéhyde caprylique la formule

$$C^{16}H^{16}O^{2} = 4 \text{ vol. de vapeur.}$$

Il ne sera peut-être pas sans utilité d'insister sur une observation que j'ai déjà faite relativement à la purification de l'alcool caprylique, c'est que la constance dans le point d'ébullition d'un liquide n'est pas une preuve de sa pureté. Pendant longtemps, en préparant l'alcool caprylique, j'ai obtenu un liquide bouillant entre 178 et 179 degrés, que j'aurais dû croire pur et pour lequel j'obtenais à l'analyse des nombres différents à chaque opération. Le liquide que M. Limpricht a analysé était évidemment ce mélange d'alcool et d'aldéhyde; car il indique 178 degrés comme point d'ébullition de l'aldéhyde, tandis que le vrai point est 171 degrés; d'ailleurs les quantités de carbone et d'hydrogène qu'il a trouvées confirment cette opinion.

Dans la préparation de l'aldéhyde caprylique par la dis-

tillation sèche des ricinolates, on n'observe ni *dégagement de gaz*, ni *formation d'acide sébacique*. L'acide qui reste en combinaison avec l'alcali est très-visqueux et finit par prendre une consistance pâteuse. Je crois pouvoir lui assigner pour composition $C^{20}H^{18}O^{4}$ qui du reste se déduit logiquement de l'équation

$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{6}}_{\text{Acide ricinolique.}} = \underbrace{C^{16}H^{16}O^{2}}_{\text{Aldéhyde caprylique.}} + \underbrace{C^{20}H^{18}O^{4}}_{\text{Acide nouveau.}}$$

Cet acide $C^{20}H^{18}O^{4}$ serait à l'acide caprique $C^{20}H^{20}O^{4}$ ce que l'acide angélique $C^{10}H^{8}O^{4}$ est à l'acide valérianique $C^{10}H^{10}O^{4}$, et rentrerait dans cette classe d'acides qui donnent par leur décomposition de l'acide acétique et un acide de la formule $C^{n}H^{n}O^{4}$, qui, dans ce cas, serait précisément l'acide caprylique.

Les courtes observations qui précèdent expliquent, d'une manière nette, les résultats annoncés par divers chimistes qui ont obtenu des mélanges d'alcool et d'aldéhyde, et permettent de se rendre compte des faits contradictoires publiés sur cette question.

Je terminerai cette Note en annonçant que je suis parvenu à utiliser, sans perte, l'excès d'alcali nécessaire à la préparation de l'alcool caprylique et de l'acide sébacique. Ce procédé, beaucoup plus économique, est basé sur la propriété que possède le sébate de potasse ou de soude de se séparer, comme le sel marin, des savons alcalins. Ce caractère de l'acide sébacique, joint à sa solubilité et à celle de ses sels de chaux et de baryte, tend à l'éloigner de la classe des acides gras, dont il se rapproche d'ailleurs à plus d'un titre.

NOTE SUR LA PRÉPARATION ET LES PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE ARSÉNIQUE ;

PAR M. E. KOPP.

Le procédé suivant a été trouvé le plus avantageux pour préparer de grandes quantités d'acide arsénique.

Sur 400 kilogrammes d'acide arsénieux en poudre, on fit couler très-lentement 300 kilogrammes d'acide nitrique de 1,35 p. sp. On opérait dans une citerne d'environ 1 500 litres de capacité; la réaction commence presque immédiatement, la température s'élève de plus en plus, et il se manifeste une ébullition très-vive, accompagnée d'un très-grand dégagement de vapeurs nitreuses. Pour ne point laisser celles-ci se perdre dans l'atmosphère, où leur abondance aurait pu exercer une action très-nuisible sur la végétation environnante, on profita de l'appel énergique d'une très-haute cheminée de fabrique pour faire passer les vapeurs rutilantes, conjointement avec de l'air atmosphérique et de la vapeur d'eau, à travers plusieurs serpentins condensateurs. Ces serpentins étaient formés de très-gros tuyaux en grès remplis de coke bien épuré, et arrosé continuellement par un filet d'eau ou d'acide nitrique faible, provenant d'une condensation antérieure. On réussit ainsi à reproduire un acide nitrique de 1,15 à 1,18 p. sp. et représentant des deux tiers aux trois quarts de l'acide employé. Au bout de vingt-quatre à trente-six heures, l'acide arsénique liquide, parfaitement limpide et ayant la consistance de l'acide sulfurique concentré, fut soutiré de la citerne par un siphon en plomb. Ayant eu soin de maintenir toujours un petit excès d'acide arsénieux dans la réaction, l'acide arsénique en renfermait une petite quantité en solution; mais il suffit de $\frac{1}{1000}$ à $\frac{1}{1500}$ d'acide nitrique concentré, ajouté à la liqueur encore tiède, pour obtenir une oxydation complète.

L'acide arsénique liquide ainsi obtenu, abandonné quelque temps à lui-même, lorsque la température extérieure ne dépasse pas 15 degrés centigrades, se prend souvent, surtout lorsqu'on l'agite, en masse semi-liquide, par suite de la formation d'une quantité de cristaux limpides et transparents. Ces cristaux se présentent tantôt sous forme de prismes allongés, tantôt sous forme de lames rhomboïdales. Ils sont extrêmement déliquescents, se dissolvent presque instantanément dans l'eau en produisant un froid considérable (l'abaissement de température est d'environ 15 degrés centigrades), et renferment 24 pour 100 d'eau. Ils sont donc $As^2O^5 + 4Aq$. C'est l'acide arsénique tribasique avec 1 atome d'eau de cristallisation. J'ai plusieurs fois obtenu de magnifiques cristallisations, ressemblant, à s'y méprendre, à une belle cristallisation de sulfate sodique. Les cristaux, chauffés à 100 degrés, se liquéfient : de l'eau se dégage, et bientôt on voit se former un dépôt blanchâtre qui devient plus abondant en laissant refroidir la liqueur. Ce dépôt, ayant l'apparence d'une crème épaisse, est constitué par une multitude de petites aiguilles qui, exprimées fortement entre des feuilles de papier buvard, renferment environ 19 pour 100 d'eau et sont $As^2O^5 + 3Aq$.

Cet hydrate s'obtient très-facilement, même en opérant sur de petites quantités, en évaporant longtemps au bain-marie une dissolution quelconque d'acide arsénique. Il se dissout facilement dans l'eau, mais sans produire de changements notables de température.

Cet acide peut servir pour obtenir $As^2O^5 + 4Aq$, dont la préparation en petit présente quelque difficulté. A cet effet, on évapore au bain-marie une solution d'acide arsénique, jusqu'à ce que sa densité soit d'environ 2,2. Par le refroidissement, $As^2O^5 + 3Aq$ se dépose abondamment sous forme de crème blanche, au-dessus de laquelle se trouvent des eaux mères limpides et de consistance presque huileuse. On prend alors parties égales d'eaux mères et de

dépôt blanc; on dissout ce dernier dans un peu moins de moitié de son volume d'eau, et on verse la solution dans les eaux mères. Au bout de quelque temps on voit se former une abondante cristallisation de $As^2O^5 = 4Aq$.

Si, au lieu d'évaporer une solution d'acide arsénique à 100 degrés, on élève la température à 140 ou 180 degrés, on voit apparaître peu à peu une nouvelle espèce de cristaux (paraissant former des prismes droits) durs, brillants, adhérents fortement les uns aux autres, qui ne renferment plus que 13,5 pour 100 d'eau et constituent l'acide $As^2O^5 + 2Aq$.

Les eaux mères des cristaux ont à 16 degrés 2,365 p. sp. A 100 degrés, leur densité n'est plus que de 2,277. C'est donc une des solutions aqueuses les plus denses.

L'acide arsénique bihydraté se dissout encore assez facilement dans l'eau, et produit une forte élévation de température, en opérant sur des quantités un peu considérables. Si l'on maintient une solution très-concentrée de cet acide pendant quelque temps à 200 degrés, et qu'ensuite on monte lentement vers 206 degrés, on observera à un instant donné la transformation de l'acide bihydraté en acide monohydraté. Le liquide qui ne dégageait que très-faiblement de la vapeur d'eau, se trouble tout à coup, devient pâteux et se convertit en une masse nacrée, d'un blanc éclatant. Il se forme en même temps, après une période de projection très-courte, des espèces de cratères, par lesquels se dégage, en sifflant, la vapeur d'eau, avec une force considérable.

La masse nacrée, soustraite, dès qu'elle paraît sèche, à l'action de la chaleur, renferme environ 7,3 pour 100 d'eau, et constitue l'acide arsénique monohydraté, $As^2O^5 + Aq$. Cet acide, qu'il est un peu difficile d'obtenir tout à fait exempt d'acide anhydre, est lent à se dissoudre dans l'eau froide; en le mettant en contact avec l'eau un peu chaude, la dissolution se fait encore assez facilement et avec un grand dégagement de chaleur.

Dans toutes ces dissolutions, l'acide arsénique passe à l'état d'acide arsénique trihydraté ordinaire.

Les différents acides, chauffés à une température voisine du rouge obscur, fournissent l'acide arsénique anhydre. Celui-ci n'est plus un acide, c'est un corps inerte, sans action sur le tournesol, insoluble dans l'eau, l'ammoniaque, etc. Il peut rester des journées entières exposé au contact de l'air humide, sans s'humecter; cependant, à la longue, il se liquifie et reproduit l'acide trihydraté ordinaire. Chauffé au rouge, il se décompose, sans fondre, en acide arsénieux et oxygène qui se dégagent. Pour le fondre, il faut en soumettre très-brusquement une quantité notable à une température rouge-cerise. La majeure partie se décompose et se volatilise, mais le reste forme un culot blanc-jaunâtre; la présence d'une faible quantité d'alcali favorise extrêmement la fusibilité.

Avant de remettre la préparation et l'usage de l'acide arsénique entre les mains des ouvriers, j'ai cru devoir en expérimenter moi-même l'action sur l'organisme. Voici, en résumé, ce que j'ai observé :

L'acide arsénique hydraté, appliqué sur la peau, y produit bientôt des ampoules, tout à fait semblables à des brûlures; les ulcères qui en sont résultés ont guéri sans la moindre difficulté.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur deux nouveaux modes de formation de l'Urée; par M. Natanson (1).

1°. Lorsqu'on fait chauffer de l'éther carbonique à 100 degrés avec de l'ammoniaque, il se forme, comme on sait,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCVIII, page 287 (nouvelle série, tome XVI).

de l'uréthane ; mais lorsqu'on élève la température jusqu'à 180 degrés, point d'ébullition de l'uréthane, celle-ci est transformée en urée par l'action de l'excès d'ammoniaque. Pour séparer l'urée formée de l'excès d'uréthane, on évapore la solution à siccité et on maintient le résidu pendant quelque temps à 100 degrés ; l'uréthane se volatilise et il reste de l'urée.

Pour en extraire les dernières traces d'uréthane, on l'épuise par l'éther. La substance ainsi obtenue présente tous les caractères de l'urée. On l'a transformée en nitrate et en oxalate. Ce dernier sel a été analysé.

2°. En faisant réagir le gaz chloroxycarbonique (1) sur l'ammoniaque, M. Regnault a obtenu une masse saline blanche qu'il a envisagée comme un mélange de carbamide et de sel ammoniac.

Lorsqu'on a soin de bien dessécher les gaz, cette masse renferme en outre une certaine quantité d'urée, qu'on peut extraire en l'épuisant par l'alcool.

Pour obtenir toute la quantité d'urée qui se forme dans cette circonstance, on traite la masse blanche obtenue par un excès d'eau de baryte pour décomposer le sel ammoniac, on évapore à siccité dans le vide et on reprend le résidu par l'alcool absolu. Cette solution alcoolique est évaporée de nouveau et le résidu est redissous dans l'eau ; cette liqueur est précipitée par le carbonate d'ammoniaque qui élimine quelques traces de baryte ; concentrée par une nouvelle évaporation et traitée par l'acide nitrique, elle laisse déposer des cristaux de nitrate d'urée.

---

(1) On a préparé le gaz chloroxycarbonique par la méthode de M. Hofmann, laquelle consiste à faire passer du gaz oxyde de carbone dans du perchlorure d'antimoine.

Sur l'Acétylamine; par M. Natanson (1).

L'acétylamine prend naissance par la distillation sèche de l'oxyde d'acétylammonium, qui se forme par l'action de l'ammoniaque sur la liqueur des Hollandais :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^3 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az\,O,HO}_{\text{Hydrate d'oxyde d'acétylammonium.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^4H^3 \\ H \\ H' \end{matrix}\right\} Az}_{\text{Acétylamine.}} + 2HO.$$

Pour préparer l'oxyde d'acétylammonium, on évapore la liqueur jaune qui résulte de l'action de l'ammoniaque sur la liqueur des Hollandais, on sépare l'eau mère des cristaux de sel ammoniac et on l'évapore à siccité avec un excès d'hydrate de baryte. On épuise le résidu par l'alcool absolu et on distille la solution. Quand l'alcool a passé, on chauffe le résidu à 150 degrés. A cette température, il passe de l'eau entraînant quelques traces d'acétylamine, tandis que cette base, dont le point d'ébullition est très-élevé, reste dans la cornue.

Pour l'obtenir on élève la température jusqu'à 220 degrés. L'acétylamine passe sous la forme de gouttelettes oléagineuses jaunâtres. A une température plus élevée le produit se colore, et à 250 degrés il se formerait d'autres produits de décomposition. On purifie le produit obtenu par une nouvelle rectification.

L'acétylamine pure est un liquide faiblement coloré en jaune, doué d'une odeur ammoniacale particulière et persistante, et d'une saveur caustique. Ses vapeurs exhalent l'odeur de l'aniline pure. A la température ordinaire elle est un peu visqueuse, mais lorsqu'on la chauffe elle se liquéfie. Elle bout à 180 degrés. A + 15 degrés sa densité est de 0,975.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCVIII, page 291 (nouvelle série, tome XII).

A — 25° elle ne se solidifie pas encore. Elle se mêle en toutes proportions avec l'eau et l'alcool, mais elle ne se dissout pas dans l'éther. Elle ne bleuit pas le papier de tournesol rouge bien sec ; l'addition d'une goutte d'eau fait paraître immédiatement la couleur bleue.

L'acétylamine se combine aux acides, avec dégagement de chaleur, pour former des sels qui sont identiques avec les sels d'oxyde d'acétylammonium que j'ai déjà décrits. Lorsqu'on décompose ces sels par la potasse, l'odeur caractéristique de l'acétylamine ne se manifeste plus ; cette base s'étant transformée en oxyde d'acétylammonium incolore. L'eau elle-même transforme peu à peu, mais lentement, l'acétylamine en oxyde d'acétylammonium.

Exposée à l'air, l'acétylamine en attire l'eau et l'acide carbonique. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^4 H^5 Az.$$

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 1,522. La densité théorique est de 1,505.

L'acétylamine précipite la plupart des dissolutions métalliques. Lorsqu'on chauffe les sels d'acétylammonium avec une solution de chlorure de chaux ou avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, ils dégagent de l'aldéhyde en abondance.

Le chlorure double de platine et d'acétylammonium, $C^4 H^5 Az, HCl, PtCl^2$, est une poudre amorphe d'un jaune orange, peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau bouillante.

Dérivés de l'acétylamine. — Lorsqu'on chauffe l'acétylamine avec de l'iodure d'éthyle, il se forme un iodure de la base éthylée. Le produit obtenu est soluble dans l'eau ; cette solution, décomposée par la potasse, laisse précipiter une huile brune qui est probablement l'éthylacétylamine $\left\{\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^3 \\ H \end{matrix}\right\} A.$

L'aniline elle-même réagit sur la liqueur des Hollandais

à une température d'environ 200 degrés; le mélange, d'abord incolore, se colore bientôt en rouge de sang.

Il se forme dans cette circonstance des chlorhydrates d'aniline et d'acétylaniline. Lorsqu'on traite le produit obtenu par l'eau, ces sels se dissolvent; l'ammoniaque précipite seulement l'aniline de cette dissolution. La solution jaune ammoniacale est évaporée à siccité et le résidu est épuisé par l'alcool absolu, qui dissout le chlorhydrate d'acétylaniline. L'alcool ayant été chassé, on reprend le sel par l'eau et on précipite la base par l'eau de baryte. Le précipité jaune-brunâtre qui se forme au bout de quelque temps est filtré et lavé : c'est l'acétylaniline qui se présente à l'état de pureté sous la forme d'une poudre d'un brun clair, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau et dans l'éther. Elle ne cristallise pas par l'évaporation de la solution alcoolique, mais reste sous la forme d'une masse brillante, brune et amorphe. Chauffée avec le nitrate d'argent, elle dégage de l'aldéhyde en abondance.

L'analyse de son sel de platine a donné pour cette base des résultats qui s'accordent avec la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4\,H^3 \\ C^{12}H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

Sur la transformation de quelques Acides dans les aldéhydes correspondantes; par M. Piria (1).

Si l'on représente la composition du benzoate et celle du formiate de chaux par les formules

$$\begin{matrix} C^2O^3\,(C^{12}H^5)\,CaO, \\ C^2O^3\,(H)\quad CaO, \end{matrix}$$

on voit qu'il suffit que le groupe $C^2O^3\,(C^{12}H^5)$ échange 1 équivalent d'oxygène contre 1 équivalent d'hydrogène du groupe $C^2O^3\,(H)$ pour que le premier se transforme en hy-

(1) *Il nuovo Cimento*, tome III, page 126, janvier 1856.

drure de benzoïle $C^2O^2\,(C^{12}H^5)H$, et le second en acide carbonique C^2O^4. Cette sorte de double décomposition s'accomplit en effet lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange de benzoate et de formiate de chaux.

Le produit liquide de la distillation renferme de l'essence d'amandes amères. Pour que cette expérience réussisse, il est nécessaire de bien mélanger les sels et de ne distiller le mélange que par petites portions. Lorsqu'on agite vivement le produit de la distillation avec une solution concentrée de bisulfite de soude, on obtient une bouillie cristalline formée par une substance oléagineuse brune, qui empâte le composé d'essence d'amandes amères et de bisulfite de soude, découvert par M. Bertagnini. On purifie ce dernier par des lavages à l'alcool. Il suffit de le traiter par du carbonate de soude pour mettre de l'essence d'amandes amères pure en liberté.

En distillant un mélange de formiate et de cinnamate de chaux, j'ai obtenu de même de l'hydrure de cinnamyle. Enfin l'anisate de chaux m'a donné, par un traitement analogue, de l'hydrure d'anisyle.

D'un autre côté, j'ai remarqué que lorsqu'on distille un mélange de salicylate acide de chaux et de formiate de chaux, on n'obtient pas une trace d'hydrure de salicyle. Ce résultat négatif ne doit pas surprendre quand on pense que l'hydrure de salicyle est un véritable acide et peut réagir sur le carbonate de chaux.

Il y a déjà plus de dix-huit mois que j'ai constaté les résultats précédents. Avant de les publier, j'ai voulu étendre mes recherches aux acides de la formule

$$C^nH^n + O^4,$$

et spécialement à l'acide acétique, dans l'espoir de le convertir en aldéhyde ordinaire. Des raisons de santé d'abord et ensuite mon passage de l'Université de Pise à celle de Turin m'ont empêché de réaliser ce projet.

Je lis aujourd'hui dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie* que M. Limpricht a réussi à transformer les acides

acétique, métacétique, valérique, œnanthylique et caprylique dans les aldéhydes correspondantes. Mon intention n'est pas d'élever à ce sujet une réclamation de priorité. Ce que je revendique pour moi, c'est *la découverte de la méthode générale qui sert à transformer les acides dans les aldéhydes correspondantes et que j'ai appliquée le premier à la conversion de l'acide benzoïque en essence d'amandes amères, de l'acide cinnamique en hydrure de salicyle, de l'acide anisique en hydrure d'anisyle.*

Les dates suivantes vont établir mes droits à cet égard. Dès le mois de mai 1855, j'ai communiqué les résultats précédents à M. Malaguti (1). Au mois d'août 1855, j'ai écrit une longue lettre sur ce sujet à M. Liebig. A mon passage à Paris, au mois de septembre passé, j'ai longuement entretenu de mes expériences MM. Dumas, Malaguti, Gerhardt, Cahours, F. Leblanc, Deville, de Luca, Berthelot, et d'autres chimistes.

Sur l'équivalent de l'Antimoine; par M. Schneider (2).

La méthode qui a été choisie pour la détermination de l'équivalent de l'antimoine est la suivante : du sulfure d'antimoine natif, parfaitement exempt d'arsenic et d'autres métaux, a été réduit par l'hydrogène ; la comparaison des poids du sulfure et du métal réduit a permis de fixer l'équivalent de l'antimoine, celui du soufre étant connu.

Le sulfure d'antimoine qui a été employé dans ces analyses provenait d'Arnsberg; la seule impureté qu'il renfermât était une trace de quartz (environ $\frac{1}{3}$ pour 100), dont il a été facile de tenir compte.

(1) M. Malaguti m'a écrit ce qui suit à la date du 2 juillet 1855 :
« M. Piria vient de m'annoncer une expérience fort curieuse et dont vous » ne serez pas fâché d'apprendre le résultat. En partant de certaines idées » sur la constitution des corps chimiques, il a été amené à distiller un » mélange de 1 équivalent de benzoate de chaux et de 1 équivalent de formiate de la même base, et il a obtenu de l'*essence d'amandes amères* : » c'est ce qu'il cherchait. » (A. W.)

(2) *Annales de Poggendorff*, tome XCVIII, page 293, juin 1856.

La réduction du sulfure d'antimoine par l'hydrogène pur et sec a été opérée dans un tube à boule en verre réfractaire, et s'accomplit à une température où il ne se volatilise que des traces à peine appréciables de sulfure d'antimoine. On a eu soin de les condenser en faisant passer les gaz à travers des flacons laveurs.

En prenant la précaution de ne pas faire marcher le courant de gaz trop vite, la quantité de sulfure d'antimoine entraîné ne s'élève jamais au delà de 1 milligramme, même lorsqu'on opère sur 6 à 8 grammes de sulfure.

Il est très-difficile d'enlever à l'antimoine réduit les dernières traces de soufre. Pour en apprécier la quantité, on a dissous dans l'eau régale le métal obtenu (le quartz restait comme résidu et a été recueilli et pesé). On a évaporé à siccité la solution, on a chauffé le résidu pour chasser la plus grande partie de l'acide libre, et, après l'avoir traité par l'eau bouillante, on l'a fait digérer avec du carbonate de soude pur. L'oxyde d'antimoine ayant été séparé par le filtre, on a dosé l'acide sulfurique dans la liqueur filtrée. La quantité de soufre déduite du poids du sulfate de baryte obtenu n'a jamais dépassé 1 millième du poids de l'antimoine.

A l'aide de cette méthode on a fait huit expériences qui s'accordent suffisamment et qui ont donné en moyenne le résultat suivant : 100 parties de sulfure d'antimoine renfermant 71,48 d'antimoine et 28,52 de soufre. On déduit de là pour l'équivalent de l'antimoine les chiffres 1503,80 ou 120,3 pour $H = 1$.

Les dernières expériences de Berzelius avaient fixé l'équivalent de l'antimoine à 1612,9, soit presque 129 pour $H = 1$.

Il est important de faire remarquer que la moyenne arithmétique du nouvel équivalent de l'antimoine (1503,8) et de l'équivalent du phosphore (387,5, Schrötter) est 945,6, chiffre qui se rapproche beaucoup de l'équivalent de l'arse-

nic (937,5, Pelouze). Il paraîtrait d'après cela qu'il existe entre les équivalents du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine, des rapports analogues à ceux que l'on remarque entre les équivalents du calcium, du strontium et du barium, et entre ceux du chlore, du brome et de l'iode.

Recherches diverses de Chimie organique (acide thioformique, acide anisoïque et préparation des aldéhydes); par M. Limpricht (1).

Acide thioformique. — Ce corps se forme en même temps que l'acide formique, lorsqu'on décompose le formiate de plomb par l'hydrogène sulfuré, à une température de 200 à 300 degrés. L'acide formique ainsi obtenu exhale une odeur alliacée et se prend souvent en une masse de cristaux déliés. Lorsqu'on décante l'eau mère et qu'on la soumet à la distillation, le même produit reste comme résidu. On le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool.

L'acide thioformique renferme probablement $C^2H^2O^2S^2$ et se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Ac. formique}} + 2HS = \underbrace{C^2H^2O^2S^2}_{\text{Ac. thioformique}} + 2HO.$$

Il cristallise en aiguilles fusibles à 120 degrés et se sublime déjà à une basse température. Son odeur est faiblement alliacée. Il est insoluble dans l'eau, mais se dissout assez bien à chaud dans l'alcool et dans l'éther.

Acide anisoïque. — On admet généralement que les premiers produits de la réaction de l'acide nitrique sur l'essence d'anis sont l'anisol et l'acide oxalique. Les expériences suivantes tendent à démontrer qu'il se forme d'abord un autre produit qui renferme encore 20 équivalents de carbone comme l'anisoïne.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCVII, page 364 (nouvelle série, tome XXI).

Lorsqu'on chauffe l'essence d'anis étoilé avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,2 jusqu'à ce qu'elle tombe au fond de l'acide et qu'on l'agite ensuite avec une solution tiède de bisulfite de soude, il ne se dépose pas, par le refroidissement de la liqueur aqueuse, du sulfite de sodium et d'anisol, mais le sel sodique d'un nouvel acide, qu'on peut appeler *acide anisoïque*.

Cet acide, qui renferme $C^{20}H^{18}O^{12}$, se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{2}}_{\text{Anisoïne.}} + 6\,HO + 4\,O = \underbrace{C^{20}H^{18}O^{12}}_{\text{Ac. anisoïque.}}$$

Par l'évaporation de sa solution aqueuse il cristallise en petites lamelles, quelquefois en petites tables assez épaisses. Il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il possède une réaction fortement acide. Son point de fusion est situé à environ 120 degrés.

La composition de l'acide anisoïque a été établie par l'analyse des anisoates de soude, de baryte et d'argent. Ces sels sont tous solubles dans l'eau et cristallisables.

Préparation des aldéhydes avec les acides $C^{n}H^{n}O^{4}$. — On sait par les travaux de M. Chancel que le butyral et le valéral prennent naissance en même temps que les acétones correspondantes, par la distillation sèche des butyrates et valérates de baryte et de chaux.

D'un autre côté, M. Williamson a démontré récemment que lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de valérate et d'acétate de chaux, on obtient une acétone qu'on peut envisager comme du valéral dans lequel 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par du méthyle :

$$\underbrace{C^{10}H^{9}CaO^{4}}_{\substack{\text{Valérate}\\ \text{de chaux.}}} + \underbrace{C^{4}H^{3}CaO^{4}}_{\substack{\text{Acétate}\\ \text{de chaux.}}} = \underbrace{C^{2}Ca^{2}O^{6}}_{\substack{\text{Carbonate}\\ \text{de chaux.}}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}C^{10}H^{9}O^{2}\\ C^{2}\ H^{3}.\end{matrix}\right.}_{\substack{\text{Valéral}\\ \text{méthylé.}}}$$

J'ai pensé qu'en substituant à l'acétate de chaux le for-

miate de chaux, il se formerait dans le cas précédent une acétone dans lequel le méthyle serait remplacé par de l'hydrogène, c'est-à-dire de l'aldéhyde valérique.

L'expérience a démontré qu'il en est véritablement ainsi et que ce procédé peut être appliqué à la préparation de toutes les aldéhydes.

Ainsi en distillant un mélange d'acétate de chaux et de formiate de chaux, on a obtenu de l'aldéhyde ordinaire :

$$\underbrace{C^4H^3CaO^4}_{\text{Acétate de chaux.}} + \underbrace{C^2HCaO^4}_{\text{Formiate de chaux.}} = C^2Ca^2O^6 + \underbrace{C^4H^3O^2H.}_{\text{Aldéhyde.}}$$

On a préparé par la même méthode l'aldéhyde propylique (?), l'aldéhyde valérique, l'œnanthol et l'aldéhyde caprylique.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur l'Aimantation du fer doux par les courants; par M. J. Müller (1).

Les lois de l'aimantation par les courants ont été étudiées pour la première fois par MM. Lenz et Jacobi. Le Mémoire de ces physiciens, publié dans le tome XLVII des *Annales de Poggendorff*, contient un grand nombre d'expériences qui tendent à établir la proportionnalité de l'aimantation à l'intensité des courants. L'aimantation était mesurée par le courant induit, développé dans un fil con-

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXIX, page 337, année 1850.

ducteur qui environnait le barreau de fer doux soumis à l'aimantation ; on tenait compte dans cette mesure de l'effet d'induction directement produit par le courant voltaïque. L'ensemble des résultats s'accorde avec la loi d'une manière très-satisfaisante, malgré les difficultés qu'a entraînées l'usage d'une pile à courant non constant (1), et l'on peut regarder comme démontré qu'entre des limites très-étendues et *lorsque le diamètre du barreau de fer doux n'est pas très-petit par rapport à sa longueur*, l'aimantation développée par un courant est proportionnelle à l'intensité du courant.

Considérée comme formule empirique, la loi de MM. Lenz et Jacobi est d'un grande utilité, mais l'exactitude rigoureuse en a été fréquemment révoquée en doute, et dans ces dernières années les expériences de M. Müller ont fait voir qu'il n'y avait pas à y compter. Pour mesurer le magnétisme développé dans le fer doux, M. Müller s'est servi d'une méthode tout à fait directe et très-précise. Il a disposé son barreau de fer doux perpendiculairement au méridien magnétique et à quelque distance, sur le prolongement de l'axe du barreau de fer doux, il a placé une boussole de déclinaison. Il a observé la déviation qu'a produite sur cette boussole l'action de l'hélice magnétisante lorsqu'on y a fait passer le courant voltaïque sans y introduire de fer doux, et la déviation qui a eu lieu lorsque le barreau de fer doux a été placé dans l'hélice. La différence des tangentes de ces deux déviations a donné la mesure du moment magnétique du barreau de fer doux (2).

(1) A l'époque où MM. Lenz et Jacobi ont exécuté leurs expériences, les piles à courant constant, d'invention encore récente, n'étaient pas d'un usage général parmi les physiciens.

(2) M. Gauss a, en effet, démontré que si l'on appelle R la distance des milieux de deux barreaux situés comme dans l'expérience de M. Müller, M le moment magnétique du barreau fixe, T la composante horizontale de l'action terrestre, B un coefficient constant, et u la déviation, on a avec

L'intensité du courant était d'ailleurs mesurée par une boussole des tangentes.

L'hélice magnétisante dont M. Müller s'est servi était formée de deux hélices distinctes engagées l'une dans l'autre. L'hélice intérieure avait 532 millimètres de longueur, un diamètre intérieur de plus de 15 millimètres, et était formée de 408 spires d'un fil de cuivre de $3^{mm},1$ de diamètre. L'hélice extérieure avait 432 millimètres de longueur, un diamètre intérieur d'au moins 45 millimètres, et était formée de 372 spires d'un fil de cuivre de $2^{mm},7$ de diamètre (1). On pouvait à volonté faire passer le courant dans l'une ou l'autre des hélices ou dans les deux à la fois. Les barreaux de fer doux étaient au nombre de quatre; ils avaient tous 560 millimètres de longueur et respectivement 9, 12, 15 et 44 millimètres de diamètre.

Pour le barreau de 44 millimètres de diamètre, la proportionnalité de l'aimantation et de l'intensité s'est assez exactement vérifiée; mais les autres barreaux se sont complétement écartés de cette loi. L'accroissement du moment magnétique a toujours eu lieu dans un rapport beaucoup moindre que l'accroissement de l'intensité du courant. Pour voir jusqu'à quel point la loi de Lenz et Jacobi est inexacte, il suffit de jeter les yeux sur la figure suivante, où l'on a tracé quatre courbes relatives aux quatre barreaux, en prenant pour abscisses les intensités du courant et pour ordonnées les moments magnétiques. La courbe relative au barreau de 44 millimètres de diamètre s'écarte

---

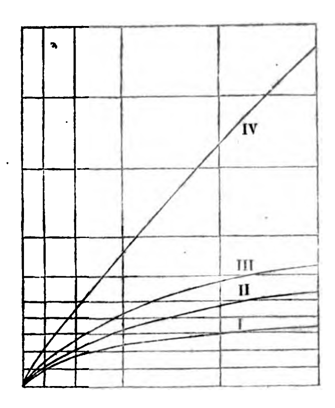
une très-grande approximation :

$$\text{tang}\, u = \frac{1}{T}\left(\frac{M}{R^3} + \frac{B}{R^5}\right).$$

Il suit de là que si R est très-grand, le terme $\frac{B}{R^5}$ devenant négligeable, la tangente de la déviation est proportionnelle au moment magnétique du barreau fixe (*Voyez* le Mémoire de M. Gauss sur la mesure de l'intensité de la force magnétique terrestre traduit dans ces *Annales*, 2e série, tom. LVII, p. 5).

(1) M. Müller n'indique pas le diamètre de ces hélices ; on peut seulement le conclure de la dimension des barreaux qui y étaient introduits.

très-peu d'une ligne droite ; les autres en diffèrent beaucoup.



M. Müller a représenté l'ensemble de ses expériences par la formule empirique suivante :

$$p = \mathrm{A}\, d^{\frac{3}{2}} \operatorname{tang} \frac{m}{0{,}00005\, d^2},$$

où p désigne l'intensité du courant (1), m le moment magnétique, d le diamètre du barreau. Pour de petites valeurs du rapport $\frac{m}{0{,}00005\, d^2}$, cette formule se confond avec celle de MM. Lenz et Jacobi, l'angle pouvant se substituer à la tangente. Cette substitution sera légitime et par conséquent la proportionnalité se vérifiera entre des limites d'autant plus étendues que le diamètre du barreau sera plus grand. Il résulte encore de la formule que le moment magnétique m tend vers une limite finie lorsque l'intensité p du courant augmente indéfiniment. Il paraît donc probable qu'*il y a pour chaque barreau de fer doux un maximum d'aimantation qu'il ne peut dépasser et que ce maximum est proportionnel au carré du diamètre.*

(1) Ou plus exactement la force magnétisante de l'hélice, qui est sensiblement mesurée par le produit de l'intensité du courant et du nombre des spires.

Mémoire sur le point de saturation des électro-aimants; par M. J. Müller (1).

Les résultats des expériences contenues dans le Mémoire qui vient d'être analysé ont été contestés par MM. Buff et Zamminer. Ces deux physiciens, en suivant une méthode entièrement analogue à celle de M. Müller, ont constamment observé une proportionnalité assez exacte entre l'intensité d'un courant voltaïque et l'aimantation qu'il produit; ils ont en conséquence attribué les résultats obtenus par M. Müller à l'influence de la force coercitive (2). Afin d'écarter complétement cette objection, M. Müller s'est spécialement attaché à démontrer d'une manière péremptoire l'existence d'un maximum que le moment magnétique d'un barreau de fer doux ne peut jamais dépasser; une telle condition est évidemment incompatible avec la loi de proportionnalité.

M. Müller n'a rien changé au principe de sa méthode. Il en a seulement perfectionné l'exécution en substituant des magnétomètres aux boussoles de ses premières expériences. En outre, comme MM. Buff et Zamminer s'étaient servis d'hélices magnétisantes beaucoup plus courtes que les siennes (86 millimètres seulement de longueur), il a étudié l'influence que peut exercer la longueur des hélices en prenant trois hélices différentes, de 155 millimètres, 300 millimètres et 532 millimètres de longueur. Il a également employé des barreaux de fer doux de diverses dimensions, et il a apporté le plus grand soin à s'assurer qu'ils étaient entièrement dépourvus de force coercitive.

Le tableau suivant contient les résultats des expériences. I représente l'intensité du courant, M le moment magnétique.

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXII, page 181, année 1851.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXXV, page 83.

Hélice n° 1, de 155^{mm} de longueur.

Barreau de fer doux, n° I, de 167^{mm} de longueur et 12^{mm},1 de diamètre.

I	M
0,185	1,00
0,240	1,36
0,395	2,06
0,797	4,29
0,975	5,13

Barreau de fer doux, n° II, de 167^{mm} de longueur et 6^{mm} de diamètre.

0,189	0,73
0,250	0,96
0,416	1,26
0,821	1,50
0,983	1,62

Barreau de fer doux, n° III, de 167^{mm} de longueur et 2^{mm},9 de diamètre.

0,190	0,27
0,411	0,31
0,834	0,33
1,039	0,30

Hélice, n° 2, de 330^{mm} de longueur.

Barreau n° I, de 330^{mm} de longueur et 44^{mm},5 de diamètre.

0,170	6,41
0,362	13,26
0,809	30,6

Barreau n° II, de 330^{mm} de longueur et 22^{mm},8 de diamètre.

0,172	4,96
0,369	10,38
0,607	17,42
1,035	30,37

Barreau n° III, de 330^{mm} de longueur et 15^{mm} de diamètre.

0,176	3,50
0,345	4,93
0,404	8,00
0,875	15,98
1,076	17,50

Barreau n° IV, de 330^{mm} de longueur et 6^{mm} de diamètre.

0,186	2,09
0,239	2,50
0,414	3,00
0,798	3,12
1,021	3,23
1,085	3,20

Hélice n° 3, de 532^{mm} de longueur.

Barreau n° I, de 588^{mm} de longueur et 12^{mm} de diamètre.

0,189	8,67
0,258	11,50
0,414	15,54
0,915	18.28
1,150	18,74

Barreau n° II, de 588^{mm} de longueur et 9^{mm} de diamètre.

0,188	7,17
0,235	8,85
0,411	10,09
0,892	11,01
1,099	11,15

Barreau n° III, de 588^{mm} de longueur et 7^{mm},1 de diamètre.

0,188	4,65
0,415	6,68
1,070	6,73

Si l'on examine avec un peu d'attention les nombres qui précèdent, on y reconnaît aisément que la proportionnalité n'existe entre des limites un peu étendues que lorsque le diamètre des barreaux dépasse une certaine valeur, qui est d'autant plus grande que le barreau est plus long. Ainsi un barreau de 167 millimètres de longueur et 12 millimètres de diamètre suit assez exactement la loi de proportionnalité ;

un barreau de 588 millimètres de longueur et 12 millimètres de diamètre s'en écarte tout de suite d'une manière très-marquée. Dans les barreaux d'un petit diamètre, on voit que la proportionnalité n'existe que pour des courants extrêmement faibles. L'existence d'un maximum d'aimantation est accusée par les expériences, de la manière la plus évidente, pour la plupart des barreaux; pour quelques-uns même on peut dire que les expériences ont atteint ce maximum.

Pour donner plus d'évidence à ces résultats, M. Müller a construit diverses courbes en prenant pour abscisses les intensités des courants et pour ordonnées les moments magnétiques des barreaux. Les *fig.* 1, 2 et 3 contiennent res-

Fig. 1.

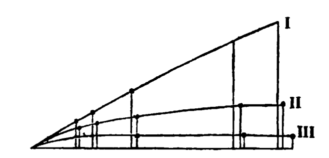


Fig. 2.

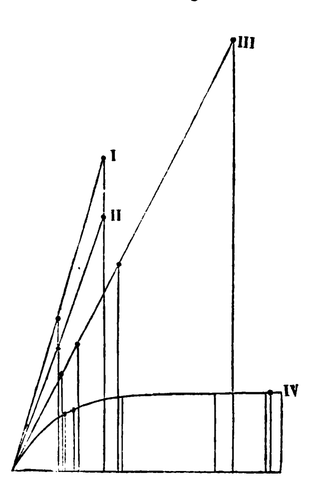
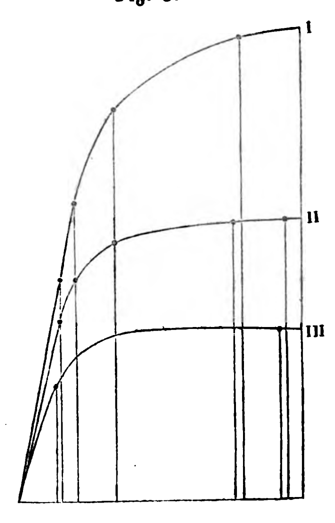


Fig. 3.



pectivement les courbes relatives aux hélices n°s 1, 2 et 3. Les chiffres romains indiquent les barreaux auxquels les courbes se rapportent.

L'existence d'un maximum d'aimantation peut être regardée comme favorable à la théorie d'Ampère. Il est clair, en effet, que ce maximum doit être atteint lorsque tous les courants particulaires du barreau de fer doux sont devenus parallèles à l'axe de l'aimant. Dans la théorie des fluides magnétiques, l'existence d'un maximum sensible dans les expériences ne paraît guère compatible avec les quantités indéfinies de fluide dont on admet la présence dans les corps (1).

(1) Ce point de vue a attiré sur cette question l'attention de M. Wilhelm Weber, qui, dans la troisième partie de ses *Elektrodynamische Maassbestimmungen* (Leipzig, 1852), a publié quelques expériences confirmatives de celles de M. Müller. La méthode d'observation a été exactement la même; le barreau de fer doux étudié avait $100^{mm},2$ de longueur, $3^{mm},6$ de diamètre et pesait $8^{gr},190$; l'hélice magnétisante était un peu plus longue que le barreau. Le tableau suivant contient les résultats des expériences. On y a représenté par f un nombre proportionnel à l'intensité du courant, par m le moment magnétique.

f	m
658,9	911,1
1381,5	1424,0
1792,0	1547,9
2151,0	1627,3
2432,8	1680,7
2757,0	1722,7
3090,6	1767,3
3186,0	1787,7
2645,6	1707,9
2231,1	1654,0
1918,7	1584,1
1551,2	1488,9
1133,1	1327,9
670,3	952,0

Il suffit de jeter les yeux sur ces chiffres pour reconnaître qu'il n'y a aucune proportionnalité entre l'intensité du courant et l'aimantation, et que, lorsque l'intensité croît indéfiniment, l'aimantation tend vers un maximum.

Observations météorologiques faites à l'Observatoire impérial de Paris. — MAI 1856.

Jours du mois.	9 heures du mat. Temps vrai. Barom. à 0°.	9 h. mat. Thermom. extér. fixe et corr.	9 h. mat. Thermom. tournant.	Midi. Temps vrai. Barom. à 0°.	Midi. Thermom. extér. fixe et corr.	Midi. Thermom. tournant.	3 heures du soir. Temps vrai. Barom. à 0°.	3 h. soir. Thermom. extér. fixe et corr.	3 h. soir. Thermom. tournant.	6 heures du soir. Temps vrai. Barom. à 0°.	6 h. soir. Thermom. extér. fixe et corr.	6 h. soir. Thermom. tournant.	9 heures du soir. Temps vrai. Barom. à 0°.	9 h. soir. Thermom. extér. fixe et corr.	9 h. soir. Thermom. tournant.	Minuit. Temps vrai. Barom. à 0°.	Minuit. Thermom. extér. fixe et corr.	Minuit. Thermom. tournant.	Thermom. Maxima.	Thermom. Minima.	État du ciel à midi.	Vents à midi.
1	741,42	11,9	»	741,64	14,7	»	741,90	13,4	»	742,86	10,6	»	746,17	7,6	»	749,60	6,0	»	14,7	7,7	Très-nuageux..........	O.S.O. as f
2	755,76	6,2	»	756,46	7,0	»	756,83	7,0	»	756,82	6,4	»	757,02	6,0	»	756,68	4,4	»	7,6	5,2	Nuageux.......... ..	N.N O. faib
3	756.58	5,5	»	756,37	7,7	»	756,53	6,4	»	757,17	7,5	»	757,93	5,2	»	758,32	4,8	»	7,8	2,3	Couvert..........	O.N.O. fort
4	758,99	6,8	»	758,23	8,2	»	758.06	7,4	»	758,00	6,2	»	758,13	5,6	»	757,82	3,3	»	8,8	3,0	Couvert	N N O. faib
5	758,34	7,2	»	758,65	7,9	»	758,34	9,3	»	758,43	7,8	»	758,10	6,1	»	757,81	4,2	»	9,8	1,4	Couvert	N E. faible.
6	756,16	8,1	»	754,24	11,0	»	752,38	12,3	»	750,13	10,9	»	747,78	8,4	»	743,49	8,3	»	12,7	2,0	Beau ; vapeurs et cum..	E S E. faib.
7	741,43	10,0	»	741,10	11,7	»	740,97	13,1	»	741,81	9,9	»	742,58	7,1	»	742,11	6,8	»	15,2	8.0	Tr.nuag.; pluie à 11 h 45	O.S.O. fort.
8	746,34	7,0	*6,9	748,94	10,0	9,9	750,74	12,1	11,8	752,25	10,8	10,9	754,47	9,7	9,6	755,28	8,9	8,9	12,3	6,2	Couvert.	E.N.E.fort.
9	756,98	7,8	7,9	755,86	8,9	8,9	755.06	9,8	9,9	755,21	9,2	*9,5	754,28	8,2	8,1	753,06	7,5	»	10,2	7,6	Couvert....,..	N,N.O. t.-fo
10	750,42	10,6	10,4	749,02	11,9	11,9	748,66	12,5	12,1	748,10	15,0	14,9	748,42	14,5	14,2	748,19	12,9	12,9	15,0	7,5	Couvert.......	N.N.O.fort
11	751,17	13,6	»	750,75	16,1	»	750,40	17,4	»	[1]749,59	16,4	»	749,98	13,3	*13,4	749,70	11,8	11,3	17,5	10,4	Très-vaporeux........	N. O
12	749,17	11,9	12,2	748,65	16,8	16,9	748,69	16,1	15,9	749,30	13,1	13,1	750,08	12,9	13,8	750,02	11,7	12,1	17,7	10,1	Couvert...............	N.O. faible
13	750,94	14,7	»	751,55	14,9	15,1	751.11	16,8	15,6	751,21	14,3	13,9	751,23	10,4	10,9	751,17	9,2	9,4	17,2	10,3	Cumulus..	N.O. faible
14	750,44	12,7	11,9	750,01	15,8	14,9	749,54	15,8	15,9	749,59	13,4	13,4	750,15	11,0	11,0	750,05	9,2	9,6	16,7	6,6	Très-nuageux....... ...	S S.O as fo.
15	748,74	15,1	14,9	747,54	16,7	17,4	746,49	17,3	16,9	745,84	13,4	*13,4	745,06	10,0	10,3	744,28	10,0	10,4	17,7	6,0	Très-nuageux	S. as. fort.
16	744,02	13,1	12,9	745,44	18,4	13,2	746,72	13,9	*12,9	748.19	14,3	14,2	749,99	10,5	10,4	751,04	8,1	8,4	16,0	8,1	Nuageux ; nimbus.....	O. ass faib
17	752,82	13,5	13,4	752,54	16,0	15,4	752,43	17,3	16,9	752,04	16,3	16,0	753,42	12,5	*11,8	754,18	10,4	10,4	18,5	6,5	Nuageux....	O.ass.fort.
18	754,78	12,3	12,1	753,69	15,7	16,1	752,15	18,3	18,1	751,59	16,5	16,1	752,56	11,9	*12,2	752,44	11,5	11,6	18,9	7,2	Couvert ; nimbus.......	S.S,O tr.-fo
19	756,25	13,9	13,9	756,33	16,0	16,7	757,63	17,9	17,3	758.20	16,6	16,5	759,40	12,7	13,4	759,87	8,6	9,7	18,3	8,7	Nuageux..	O. assez fo
20	760.85	14,9	14,2	760,14	17.3	16,7	[2]759,01	18,7	17,8	758,51	17,6	17,0	758,67	14,2	14,7	758,87	11,5	12,1	20,0	5,8	Très-nuageux..........	S O. faible.
21	756,08	18,3	18,8	754,99	21,3	21,9	753,87	23,1	22,1	751,25	21,5	21,4	752,76	14,3	*14,9	751,38	13,7	13,9	23,9	9,3	Beau ; quelques nuages.	S.S.E. faib
22	749,49	14,7	14,7	749,02	16,9	*15,5	749,17	13,7	*13,5	749,27	13,9	14,1	750,71	10,7	11,1	751,01	9,6	9 9	17,1	12,1	Couvert ; pluie	S.S.O.faib.
23	749,84	15,7	15,8	748,68	18,2	18,1	746,95	18,3	18,7	747,47	11,5	*10,9	747,50	11,5	*12,0	747,20	10,1	10,4	19,1	7,5	Très-nuageux..........	S S.O. faibl
24	747,98	»	»	748,13	17,0	»	[3]748,18	16,4	16,6	748,89	15,5	15,4	749,52	12,3	12,8	749,70	11,2	11,7	17,7	8,8	Eclaircies.............	O.S.O
25	747,24	12,8	»	749,54	15,4	»	[5]750,41	16,1	»	751,73	16,4	»	755,46	11,7	12,0	756,76	10,6	10,8	17,1	10,8	Couvert..............	S.O. fort.
26	758.43	16,6	15,1	758,42	17,9	17,1	757,69	19,1	18,8	757,01	18,4	18,1	756,81	15,4	15,1	756,16	14,0	14,9	19,7	9,6	Couvert............ ..	O. faible.
27	754,49	18,0	17,4	753,05	20,1	19,3	751,78	21,1	20,6	750,86	18,5	*17,4	749,46	15,2	*15,5	748,36	15,0	*15,0	21,7	10,5	Nuageux......	O. faible.
28	749,65	14,3	14,4	750,07	18,0	17,7	749,75	17,3	17,2	749,92	17,0	16,7	750,60	14,3	14,9	751,15	13,9	14,0	18,1	13,1	Très-nuageux.	S.S O. faib.
29	753,33	13,5	13,8	754,15	15,2	14,9	754,45	15,8	15,9	755,08	15,0	15,4	756,30	13,9	14,1	756,48	13,3	13,6	16,1	12,5	Couvert...............	N.N E.as fo
30	755,70	11,0	*11.1	755,17	11,0	*10,9	754,79	10,8	*10,6	753,49	10,8	10,6	752,19	10,2	*10,2	750,83	9,4	*9,4	11,3	10,8	Couvert ; pluie....... .	N. ass. fort
31	748,86	8,2	*8,5	749,70	9,8	9,9	751,61	9,6	9,6	751,95	10,1	10,1	753,25	9,2	9,1	752,84	6,9	7,1	10,2	8,2	Couvert ; nimbus	O. ass. fort

(1) Observation faite à 6 h. 25^m. (2) Observation faite à 3 h. 25^m. (3) Observation faite à 3 h. 45^m. (4) Observation faite à midi 15^m. (5) Observation faite à 3 h. 15^m.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 134^{mm},62 (udomètre en platine : surface égale à 1 mètre carré).

NOTA. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre était mouillé par la pluie.

RECHERCHES SUR LES VARIATIONS QUE L'EAU DE LA MER MORTE PARAIT SUBIR DANS SA COMPOSITION;

Par M. BOUSSINGAULT.

La mer Morte, ou lac Asphaltite, située en Palestine, est ainsi nommée à cause de son degré de salure qui ne permet pas aux poissons de vivre dans ses eaux, et parce que, de temps à autre, on voit flotter à sa surface des masses de bitume; elle est la limite d'une énorme crevasse dans laquelle le Jourdain coule à un niveau bien inférieur à celui de l'Océan. Cette forte dépression du sol, sur un point assez étendu de la Syrie australe, à une distance de 50 à 60 milles de la Méditerranée, est, comme l'a dit M. de Humboldt (1), un phénomène si extraordinaire, que ceux-là même qui l'ont constaté ont tout d'abord douté de la précision de leurs observations.

La mer Morte, dans sa plus grande longueur, dirigée du nord au sud, a 41 milles marins, et 9 milles dans l'endroit le plus large, qui se trouve à très-peu près au milieu. Le point le plus rétréci n'a que 2 milles; ce détroit est formé par un promontoire lié à la côte orientale, à peu de distance de l'extrémité sud, là où sont les ruines de Sodome, près de la montagne de sel d'Usdum.

Dans les vingt dernières années, plusieurs tentatives de navigation ont été faites par de hardis voyageurs, et malgré la tradition arabe qui dit : « Si l'on tient à la vie, on ne doit pas s'aventurer sur cette mer. »

En 1835, un Irlandais, M. Cottigan, avec un seul compagnon, descendit le Jourdain dans un petite embarcation qu'il avait apportée de la Méditerranée. Après avoir abordé à l'extrémité sud du lac, en exécutant des sondages, il

---

(1) Humboldt, *Asie centrale*, tome XIII, page 550.

tomba malade, au bout de cinq jours de navigation, et alla mourir d'épuisement à Jérusalem. Le journal de Cottigan n'a pas été retrouvé.

A la fin de mars 1837, MM. G.-H. Moor et W.-G. Beek conduisirent, avec des peines infinies, de Jaffa à Jéricho, en passant par Jérusalem, la barque dans laquelle ils naviguèrent. Jusqu'au 17 avril, ils se livrèrent à des opérations trigonométriques, exécutèrent de nombreux sondages. C'est à eux seuls que l'on doit la première notion de la dépression du bassin de la mer Morte, qu'ils avaient conclue de la température du point d'ébullition de l'eau. Abandonnés par les Arabes qui les accompagnaient, accablés par la maladie, ils furent obligés de renoncer à leur entreprise. M. Beek retourna en Europe et M. Moor passa en Egypte.

Au mois d'avril de la même année, un savant allemand, M. Schubert, de retour de la Palestine, se trouvait dans la vallée du Jourdain; son baromètre indiqua une dépression de 173 mètres au lac de Tibériade; à l'embouchure du fleuve, l'échelle de l'instrument devint trop courte pour y mesurer l'ascension du mercure. M. Schubert fut très-étonné de voir flotter sur le lac un canot abandonné portant les couleurs britanniques.

M. de Berton, que le hasard mit en relation avec M. Moor, vérifia en 1837 et 1838, par des observations barométriques, le fait de la dépression qu'avaient signalé les deux voyageurs anglais. Ensuite le lieutenant Simond, par une triangulation terminée en 1841, a définitivement adopté 400 mètres pour la différence du niveau entre les deux mers, nombre que confirmèrent les mesures barométriques faites plus récemment par un naturaliste autrichien, M. Russegger. L'année 1847 compta une nouvelle victime du climat du lac Asphaltite, le lieutenant Molyneux, mort à Beyrout par suite du mal qu'il avait contracté en naviguant pendant quelques jours seulement dans le canot avec le-

quel il avait descendu le Jourdain. Molyneux fit de nombreux sondages, dont plusieurs donnèrent une profondeur de 1,266 pieds parisiens, et l'armature de la sonde, dans une occasion, apporta du fond du lac plusieurs morceaux de sel.

L'expédition qui a jeté le plus de lumière sur le climat et la topographie de la mer Morte, est sans aucun doute celle que commandait le lieutenant Lynch, de la marine des Etats-Unis (1).

Le 18 avril 1847, à 3 heures de l'après-midi, les deux canots de l'expédition passèrent de l'embouchure du Jourdain sur la mer Morte, alors violemment agitée; l'eau, chassée par le vent du sommet des vagues, couvrait les armes, les vêtements, d'un dépôt salin dont l'âcreté causait une sensation extrêmement pénible sur les lèvres et surtout dans les yeux. Malgré une tempête dans une enceinte resserrée de montagnes noires et arides, d'où coulent des sources sulfureuses d'une extrême fétidité, l'équipage ne perdit pas courage, car, comme l'écrit le commandant Lynch, l'étonnement frappe, mais n'épouvante pas. La mer se calma aussi rapidement qu'elle s'était gonflée, et, en moins de vingt minutes, les embarcations, en voguant vent arrière, s'éloignèrent d'un lac qui menaçait de les engloutir. De l'embouchure de la rivière on vit le soleil se coucher, en laissant des nuages roses sur la côte de Judée, tandis que les pics de la chaîne de Moab restaient cachés dans une profonde obscurité. La mer étant en repos, on pouvait vérifier la ressemblance que lui attribuent les Arabes avec le plomb fondu quand elle est dans cet état d'immobilité.

Le 20 avril, dans la matinée, par une légère brise du sud, la température de l'air était de 27°,8; à 10h 30m, la

(1) Narrative of the expedition to the river Jordan and the Dead see; second edition. *London*, 1850.

mer avait l'apparence d'un miroir, tant elle était tranquille; on vit dans la tente dressée sur la côte, le thermomètre s'élever à 31°,7. A 5 heures de l'après-midi, le vent venant du nord, la température tomba à 26°,7.

A 8^h 30^m du soir, la nuit étant très-obscure, la mer se couvrit d'une écume phosphorescente, et les vagues en se brisant éclairaient d'une lumière sépulcrale le bois mort et les blocs de rochers épars sur la plage.

La sonde rapporta plusieurs fois, mêlés au sable ou à l'argile du fond, des cristaux cubiques de sel marin.

Le 21 avril on trouva, sur la côte occidentale, une source d'eau douce ayant une température de 23°,9; c'était près de Aïn-Turâbeh, où croissent des *Pistachia terebinthus*. Le sable supportait un dépôt de soufre. A 6 heures du soir, température 21°,1.

Le 22 avril, la matinée paraissait très-froide, le thermomètre à 6 heures marquait 21°,1.

Le 23 avril, à 6 heures du matin, température 21°,1; à 7 heures, 28°,9; à 7^h 30^m, 29°,4. La nuit avait été calme avec une légère brise du nord, néanmoins on sentit une odeur hépatique. M. Lynch fait observer que l'infortuné Molyneux pèrçut la même odeur, une nuit qu'il passa sur le lac, et comme l'eau de la mer ne sent absolument rien, il attribue cette odeur aux sources sulfureuses et aux marais environnants.

Le 24 avril, à 4^h 45^m du matin, température 25°,6, léger vent du nord. Près de la côte, la sonde a rapporté des cubes de sel marin. On vit une caille morte flottant sur la mer et des myriades de sauterelles couchées sur la plage. On observa aussi du sable imprégné de sel et de bitume, au nord de la péninsule qui divise la mer Morte presque en deux zones, très-inégales d'ailleurs, la plus petite se trouvant vers l'extrémité sud. Le bois sec qu'on rencontra sur la côte était tellement imprégné de sel, que l'équipage ne parvint pas à le faire brûler.

A 1h 30m de l'après-midi, le vent étant très-faible, on ressentit l'odeur sulfureuse, et chacun de nous, dit le lieutenant Lynch, eut à résister à un sentiment d'abattement. A 6 heures du soir, température 33°,3, on reconnut l'Arnon, ruisseau considérable d'eau fraîche, coulant entre des bancs de grès rouge, et dans lequel on aperçut de petits poissons. Durant la nuit, par une chaleur étouffante, on ressentit une odeur de soufre très-prononcée.

Le 25 avril, à 9 heures du matin, température 31°,7. Près de la partie sud du lac, la sonde amena d'une très-petite profondeur une argile brune mêlée à du bois décomposé et des membranes de feuilles. Sur la côte, on reconnut des couches de calcaire, et la plage était jonchée d'innombrables sauterelles, on trouva aussi des morceaux de bitume.

A 8 heures du soir, température, 27°,8. A 9 heures, 30 degrés.

A minuit le siroco se fit sentir, et la température s'éleva à 31°,1.

Le 26, à 4 heures du matin, température 30 degrés. On était alors à peu de distance de la montagne d'Usdum.

« C'était, dit le lieutenant Lynch, une scène de désola-
» tion. D'un côté s'élevait l'importante montagne de sel,
» de l'autre les rochers stériles de Moab, où Lot trouva
» un abri; au sud, la plaine de sel où les Israélites défi-
» rent plusieurs fois leurs ennemis, et au nord la mer,
» calme, immobile, que voilait un brouillard pourpre, re-
» couvrait les ruines de Sodome et de Gomorre. L'éclat
» de la lumière blessait la vue et l'on respirait avec diffi-
» culté dans une atmosphère embrasée. Pas un oiseau ne
» fendait cet air raréfié, à travers lequel le soleil dar-
» dait le mystérieux élément sur lequel nous voguions,
» et qui seul, de toutes les œuvres du Créateur, ne con-
» tient pas un être vivant. »

L'attention des voyageurs fut attirée par une masse de sel isolée, une sorte de pilier rappelant celui que mentionne

l'historien Josèphe, comme étant, suivant la tradition, la statue de la femme de Lot. M. de Saulcy, qui a visité Usdum, fait observer à cette occasion que, sans chercher beaucoup, on trouverait très-probablement plus de deux cents femmes de Lot, les blocs de sel isolés cylindriques étant assez communs dans le voisinage des grands dépôts salifères.

La sonde indiqua un fond d'argile, et sur la plage, formée d'un sable cimenté par du sel, on apercevait çà et là de gros morceaux de bitume.

L'expédition fixa la position géographique de l'extrémité sud de la montagne d'Usdum, placé en ce moment plus au sud que la limite australe de la mer : limite d'ailleurs très-variable, comme l'observe le lieutenant Lynch ; car dans l'hiver elle avance au sud lors des crues du Jourdain et l'affluence des torrents, pour rétrograder vers le nord par suite de l'évaporation rapide que les eaux du lac éprouvent pendant l'été. Par la configuration du bassin, on voit que c'est, en effet, vers le sud, à partir de la péninsule, que la mer Morte doit surtout s'épancher lorsque son volume augmente. Les eaux en disparaissant laissent sur les plages qu'elles ont envahies d'épaisses couches de sel qu'on exploite dans plusieurs localités. Seetzen, qui voyageait au commencement du siècle, rapporte que le sel, très-blanc, sans amertume, présente l'aspect de glaçons brisés, assez volumineux pour qu'un seul morceau fasse la charge d'un mulet.

A $3^h\ 30^m$ une légère brise étant tombée, la chaleur devint oppressive. La température de l'air était de $36°,1$, la température de l'eau, prise à 1 pied anglais au-dessous de la surface de la mer, $32°,2$.

A $3^h\ 50^m$, comme le lieutenant Lynch l'avait prévu, un violent ouragan souffla du sud-est et le thermomètre monta immédiatement à $38°,9$. Les matelots fermaient les yeux pour les préserver de l'action d'un vent brûlant, ramant de toutes leurs forces pour éviter les vagues ; à $4^h\ 30^m$, en-

tièrement épuisé, mais encore plein de courage, l'équipage put débarquer sur le côté sud de la péninsule, près du Wady-Humeir, l'endroit le plus triste où l'on ait jamais campé. Les armes, les boutons des uniformes étaient si chauds, qu'on ne pouvait pas les toucher, et les plis intérieurs des vêtements avaient une température inférieure à celle de la partie extérieure exposée au contact de l'air. On bivouaqua dans un marais desséché. A 8 heures du soir, le thermomètre, placé à 5 pieds au-dessus du sol, indiquait 41°,1 ; à 1 pied, 40 degrés seulement. A minuit, 36°,7.

Le 27 avril, à 4 heures du matin, par une légère brise du nord, la température s'abaissa à 27°,8 ; on éprouvait alors la sensation du froid. A 8h 45m, le ciel étant sans nuages et le vent venant de l'ouest, le thermomètre marqua 35 degrés dans l'air et 29°,4 dans l'eau du lac. A 3 heures les navigateurs aperçurent au nord-ouest une singulière houle ou plutôt une ondulation, car les vagues étaient transparentes, avec une surface lisse, et, cependant, il n'y avait pas alors assez d'air « pour agiter les boucles de la chevelure d'un enfant endormi. » Le lieutenant Lynch fit aussitôt gouverner vers la terre, où l'on avait à peine débarqué, qu'on fut assailli par un coup de vent brûlant, un autre siroco ; la mer devint furieuse, pour se calmer bientôt après. A 8 heures du soir, le thermomètre marquait 28°,9 ; à minuit, 27°,8.

Le 28 avril, on observa le phénomène du mirage.

A midi, la température de l'air étant 30°,6, celle de l'eau fut trouvée 27°,8 ; malgré un vent fort, la tendance au sommeil était presque irrésistible ; les matelots ramaient mécaniquement, avec les paupières à demi fermées : tous dormaient, excepté le lieutenant et les rameurs ; ce besoin de dormir, allant jusqu'à une sorte de stupeur, était surtout prononcé pendant la plus forte chaleur du jour, mais il persistait encore durant la nuit.

A 1h 30m, l'expédition campa non loin d'Ain-Jidi-Engaddi, près d'une source, pour prendre du repos et se ra-

fraîchir jusqu'au coucher du soleil. On essaya si un cheval et une mule pourraient se soutenir dans le lac sans *chavirer*. L'expérience prouva que ces animaux y conservent leur équilibre. Un homme vigoureux surnagea, plongé jusqu'à la poitrine, sans faire le moindre effort pour se maintenir sur l'eau. On ramassa sur la plage un gros morceau de bitume, et pendant la nuit, le vent venant de l'ouest, on sentit une odeur nauséabonde de soufre et de marais.

Le 29 avril, on visita la fontaine de Jidy.

Le 30 avril, près de la tente, température à 6 heures du matin, 28°,9. La mer avait la couleur de l'absinthe diluée, l'eau était opaline; la sonde rapporta de l'argile et des cristaux de sel marin.

Jusque-là l'expédition avait joui d'une bonne santé, mais déjà presque tous les hommes présentaient des symptômes d'hydropisie : le visage était bouffi, le teint fortement coloré et même couperosé; chez quelques-uns le corps était couvert de pustules qu'irritait douloureusement le contact de l'eau salée.

Pendant la nuit le thermomètre baissa à 21°,1.

Le 1er mai, dans la matinée, la température s'est maintenue entre 30 et 32°,2. On remarqua que l'un des canots, la *Fanny-Skinner*, construit en cuivre, prenait, par l'action du frottement sur l'eau du lac, le brillant de l'or bruni; mais aussitôt que le métal se trouvait exposé à l'air, il était immédiatement corrodé.

Au coucher du soleil, la température n'était plus qu'à 27°,8. Quoique le vent fût trop fort pour prendre une observation de l'étoile polaire, la nuit était étouffante, le thermomètre indiquait 27°,2, et, circonstance remarquable si l'on considère que l'air était très-agité, il y eut une rosée assez abondante pour traverser l'étoffe de la tente. Le lieutenant Lynch fait remarquer que c'était la seconde fois qu'on avait eu de la rosée durant l'expédition, et dans les deux cas le phénomène se manifesta pendant un vent chaud soufflant du nord.

Le 2 mai, une partie de l'expédition suivit la route tracée à la base de la péninsule; on vit des cultures de millet arrosées par les eaux de la rivière (Wady) Beni-Hamad. Le terrain consistait en dépôts tertiaires, de grès friable, de calcaire coquillier et de marnes argileuses.

Le 3 mai, près Wady-Môjed, la rivière Arnon de l'Ancien Testament, on reconnut que la côte est formée de roches escarpées de grès rouge (*reed sandstein*). La présence d'un dattier et des roseaux annonçait qu'il y avait eu de l'eau douce dans un ravin, alors desséché, que l'expédition traversa. A 5 heures du soir, on s'arrêta à l'embouchure de l'Arnon : la rivière avait alors 18 pieds anglais de large et 4 pieds de profondeur; à minuit, par un vent nord-ouest, la température de l'air fut trouvée de 25°,6.

Le 4 mai, le lieutenant Dale sonda depuis l'Arnon jusqu'à Ain-Turâbeh, sur la côte opposée (ouest). Dans l'endroit le plus profond, à peu près au milieu du lac, on trouva une profondeur de 194 fathoms, avec un fond d'argile et de cristaux de sel.

A $8^h 40^m$, le lieutenant Lynch, resté sur la côte occidentale, rencontra un ruisseau coulant le long d'une éminence où il y avait un groupe de vingt et un dattiers, présentant un agréable contraste avec la monotonie des montagnes arides et brûlantes de la mer Morte. A midi on arriva à la source chaude et légèrement sulfureuse de Callirohoe, formant un ruisseau de 12 pieds de large et de 10 pouces de profondeur. La température à l'air était de 25 degrés, celle de la mer de 25°,6. Dans le ruisseau d'eau chaude le thermomètre monta à 35 degrés. Il y avait là des tamarins et des roseaux. On eut froid pendant la nuit, la température étant tombée à 20 degrés.

Le 5 mai, le lieutenant Lynch se rendit à Ain-Tubâreh; pendant la traversée il fit quelques observations avec le thermomètre à indicateur, qui démontrèrent la présence d'une couche d'eau froide entre la surface et le fond du lac. En effet, la température à la surface était 24°,4; à 18 mètres

15 degrés; à 318 mètres, 16°,7. La matinée était très-chaude, pas un souffle d'air, et la nappe d'eau ressemblait à de l'huile.

Le 6 mai, à 9 heures du matin, à l'ombre, le thermomètre marquait 37°,8; la mer était recouverte d'un léger brouillard; on fit descendre le thermomètre enregistreur à diverses profondeurs, et l'on retrouva constamment la couche d'eau froide à 18 mètres au-dessous de la surface.

Le 7 mai, à 8 heures du matin, température 41°,1. Les nuages étaient immobiles, la mer calme. A 6 heures du soir, siroco extrêmement chaud, venant du nord-ouest.

Le 8 mai, à midi, température 43°,3, le thermomètre étant à l'ombre. Un épais brouillard dérobait la vue des côtes.

Le 9 mai on trouva 1,13 pour la densité de l'eau de la mer Morte, laquelle, ainsi qu'on l'a constaté depuis à l'aide du microscope, ne renferme pas d'animalcules (1).

Les nombreux lits de torrents desséchés reconnus pendant l'expédition portent à conclure que la mer Morte reçoit à certaines époques de l'année une quantité d'eau douce considérable. Les rivières qui ne tarissent pas éprouvent aussi de très-grandes crues. Ainsi les Arabes disaient à M. de Berton que le Jourdain, qu'il voyait au mois d'avril réduit à une largeur de 8 à 13 mètres, devient *une mer* lors de la saison pluvieuse; et le lieutenant Lynch a observé, à peu de distance du Wady-Mukaddam, sur un escarpement placé sur la côte, une marque indiquant que le niveau du lac avait dû monter de 7 pieds anglais au-dessus du point où il se trouvait le 22 avril. Si l'on considère combien la mer peut s'étendre vers le nord en regorgeant dans la vallée basse du Jourdain et vers le sud, en inondant la plaine Salée dont l'ouverture est comprise entre l'emplacement de l'ancienne Sodome et le Wadi-Safieh, on voit quelle énorme quantité d'eau elle doit recevoir pour hausser de 2 mètres.

---

(1) Un savant étranger qui assistait à la séance de l'Académie dans laquelle j'ai lu ce Mémoire, m'a dit qu'il croyait que M. Erhenberg avait constaté la présence d'animalcules dans l'eau de la mer Morte.

D'après le docteur Robinson, l'arête de partage des eaux entre la mer Morte et la Méditerranée serait située près de Hebron, à environ 16 milles des bords du lac.

Les nombreux sondages exécutés pendant l'expédition américaine ont établi que le fond de la mer Morte est formé de deux plaines, séparées par le détroit de la péninsule; la plaine du nord, la plus étendue, est en moyenne à 113 pieds anglais au-dessous de la surface de l'eau; la plaine du sud, terminée à la base de l'Usdum, à 13 pieds seulement. La plus grande profondeur du lac est de 195 falhoms dans la partie au nord du détroit, et 2 $\frac{1}{4}$ falhoms dans la partie située au sud.

L'exploration de la mer Morte terminée, le lieutenant Lynch se rendit à Beyrout en passant par Jérusalem, Jaffa, Nazareth et Damas, après avoir fait une reconnaissance des sources du Jourdain. Comme les voyageurs qui l'avaient précédée, l'expédition américaine paya son tribut à l'insalubrité du climat. Un de ses officiers les plus actifs, le lieutenant Deale, succomba, près de toucher au port, à une maladie dont le germe avait été contracté dans cette mémorable campagne.

J'ajouterai que, d'après les roches décrites ou rapportées, le terrain de la mer Morte appartient probablement au calcaire néocomien, c'est-à-dire aux assises intérieures de la formation crétacée. Le calcaire bitumineux, les conglomérats, paraissent être les roches les plus communes de cette contrée, où l'on a aussi signalé des produits volcaniques.

On possède plusieurs analyses de l'eau de la mer Morte; la plus ancienne est probablement celle de Lavoisier, Macquer et Sage, chargés par l'Académie des Sciences d'examiner de l'eau que M. le chevalier Tolès avait envoyée à Guettard (1).

Ces académiciens trouvèrent dans l'eau soumise à leurs recherches, dont la densité était de 1,250,

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences,* année 1778.



		Dans 100 livres.
Sel marin : A base de magnésie..	21,786	22
A base de chaux....	16,339	16 ½
Sel marin ordinaire...........	6,250	6 ½
	44,375	45
Eau.....................	55,625	
	100,000	

L'eau avait été conservée dans des bouteilles bien bouchées, au fond desquelles on remarquait des cristaux de sel marin. Cette eau n'émettait aucune odeur.

En 1807, A. Marcet publia dans les *Philosophical transactions* une analyse de l'eau de la mer Morte (1). Il donne 1,211 pour la densité de l'eau analysée. Les résultats ont été pour 100 d'eau :

Chlorure de magnésium...	10,246
Chlorure de sodium......	10,360
Chlorure de calcium......	3,920
Sulfate de chaux.........	0,054
	24,580
Eau..................	75,420

En 1809, Klaproth trouva dans l'eau de la mer Morte :

Chlorure de magnésium..	24,20
Chlorure de sodium.....	7,80
Chlorure de calcium.....	10,60
	42,60
Eau..................	57,40

L'eau analysée par Klaproth avait une densité de 1,245, supérieure, comme on voit, à la pesanteur spécifique déterminée par Marcet. Cette eau était d'ailleurs tellement chargée de sel, qu'il s'était déposé un cristal de chlorure de sodium au fond de la bouteille qui la contenait.

(1) Cette eau avait été rapportée par M. Gordon de Clunio; Marcet n'en eut à sa disposition qu'une très-petite quantité.

Gay-Lussac a analysé de l'eau que M. le comte Forbin avait prise en octobre 1817, pendant son voyage dans le Levant. Cette eau était contenue dans un vase en fer-blanc parfaitement bouché; elle n'avait aucune odeur: légèrement trouble lorsqu'on la retira du vase, elle devint bientòt très-limpide. A la température de 17 degrés centigrades, sa densité était 1,2283. Exposée à un froid de 7 degrés au-dessous de zéro, il ne s'en déposa aucun sel, ce qui prouve qu'elle n'était pas saturée; mais le sel marin commença à se précipiter à la température de 15 degrés, lorsque l'eau eut perdu par l'évaporation environ les cinq centièmes de son poids (1).

Dans 100 parties d'eau, Gay-Lussac a trouvé:

Chlorure de magnésium...	15,31
Chlorure de sodium......	6,95
Chlorure de calcium......	3,98
Chlorure de potassium....	traces.
Sulfate de chaux.........	traces.
	26,24
Eau..................	73,76
	100,00

C.-G. Gmelin, frappé de la grande différence que présentaient les résultats obtenus par Marcet et par Gay-Lussac, crut devoir entreprendre une nouvelle analyse de l'eau de la mer Morte. L'eau examinée avait été apportée dans une bouteille de verre bien fermée, par M. Jacob Leutzen, qui l'avait puisée au printemps de 1822, à son retour du Caire. Elle était limpide, sans odeur; sa densité, déterminée à la température de 16°,3 centigrades, 1,21223.

Gmelin trouva dans l'eau de la mer Morte le brome, que M. Balard venait de découvrir. Il conclut en outre

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XI, page 195, 2e série.

d'expériences exécutées avec un grand soin que l'eau de la mer Morte ne renfermait pas de nitrates.

De 100 parties d'eau, on retira, par une évaporation à siccité et la calcination au rouge, un résidu pesant 23,53. Ce résidu ne représentait pas exactement le poids des sels en dissolution, parce que, vers la fin de l'opération, il s'était dégagé des vapeurs acides dues à la décomposition du chlorure de magnésium.

Gmelin donne pour la composition de l'eau de la mer Morte :

Chlorure de magnésium......	11,7734
Chlorure de sodium.........	7,0777
Chlorure de calcium.........	3,2141
Chlorure de potassium.......	1,6738
Chlorure de manganèse......	0,2117
Chlorure d'aluminium.......	0,0896
Sulfate de chaux............	0,0527
Chlorhydrate d'ammoniaque..	0,0075
Bromure de magnésium......	0,4393
Iodures..................	0,0000
Nitrates..................	0,0000
	24,5398
Eau.....................	75,4602
	100,0000

L'eau rapportée par M. W.-F. Lynch, lieutenant de la marine des Etats-Unis, commandant de la belle expédition faite dans la mer Morte, a été analysée par MM. James, C. Booth et A. Muckle (1).

A la température de 15°,7 centigrades, sa densité était 1,2274.

100 parties d'eau évaporées ont laissé un résidu pesant 26,7000.

(1) *Narrative of the expedition to the river Jordan and the Dead see.*

Elles ont donné :

Chlorure de magnésium . .	14,5897
Chlorure de sodium.	7,8554
Chlorure de calcium.	3,1075
Chlorure de potassium . . .	0,6586
Bromure de potassium. . .	0,1374
Sulfate de chaux.	0,0701
	26,4187
Eau.	73,5813
	100,0000

MM. Boutron-Charlard et O. Henry ont analysé de l'eau de la mer Morte, prise à deux heures de marche du Jourdain, sur la rive occidentale, le 2 avril 1850, par M. Alphonse Dunoyer, élève consul, gérant le consulat de Jérusalem (1). Cette eau avait été rapportée dans une bouteille en fer-blanc, bien pleine, et dont le goulot était fermé par une soudure à l'étain. A sa sortie du vase, l'eau était claire et sans odeur; en la chauffant légèrement, elle se troublait par un léger nuage ocracé. Sa pesanteur spécifique fut trouvée de 1,0992.

100 parties d'eau ont laissé un résidu pesant sec 14,933.

L'analyse a fourni les nombres suivants :

Chlorure de magnésium.	1,696
Chlorure de sodium.	11,003
Chlorure de calcium.	0,680
Chlorure de potassium.	0,166
Carbonates terreux.	0,953
Sulfates de soude, de magnésie, de chaux. .	0,233
Silice et matières organiques.	0,200
Bromure, nitrates, oxyde de fer.	traces.
	14,931
Eau.	85,069
	100,000

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, mars 1852.

MM. Boutron-Charlard et O. Henry ne mentionnent pas, dans leur Mémoire, le procédé qui leur a permis d'admettre des nitrates dans l'eau soumise à leur examen, nitrates dont ils ont d'ailleurs constaté la présence dans l'eau du Jourdain.

M. de Commines de Marsilly a examiné de l'eau puisée au mois de juin 1853 et rapportée par M. Philippe de Giles, d'Amiens. Cette eau avait, à 19 degrés, une densité de 1,196. L'analyse ayant été faite sur quelques grammes seulement, il n'a pas été possible de rechercher le brome et l'iode.

Dans 100 parties on a dosé (1) :

Chlorure de magnésium...	3,38
Chlorure de calcium......	5,28
Chlorure de sodium......	9,60
	18,26
Eau.................	81,74
	100,00

Enfin M. F. Moldenhauser vient de publier une analyse de l'eau de la mer Morte puisée en juin 1854, et dont la densité était 1,1160 (2).

100 parties d'eau ont laissé un résidu pesant 13,879.

Cette eau renfermait :

Chlorure de magnésium...	6,8121	contenant chlore.	5,1618
Chlorure de sodium......	2,9575		1,7948
Chlorure de calcium......	1,4719		0,9415
Chlorure de potassium....	2,3910		1,1613
Bromure de magnésium...	0,1838		»
Sulfate de potasse........	0,0627		»
	13,8790		9,0594
		Chlore dosé directement.......	8,8718

(1) La *Picardie*, revue littéraire et scientifique. Amiens, 15 août 1855.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, mai 1856.

Le motif qui avait porté Gmelin à entreprendre l'examen de l'eau de la mer Morte subsistait donc toujours, car non-seulement l'analyse de l'habile chimiste de Heidelberg ne s'est pas accordée avec celles de Marcet et de Gay-Lussac, mais on voit, par ce qui précède, qu'elle ne s'accorde pas davantage avec les analyses les plus récentes.

Depuis que la présence de l'acide nitrique dans l'eau des rivières a été démontrée, il me parut très-extraordinaire que l'eau de la mer et particulièrement l'eau de la mer Morte, à cause de la constitution géologique de son bassin, ne contînt pas de nitrates, ainsi que l'avait reconnu Gmelin; et, sans élever le moindre doute sur la netteté des résultats annoncés par cet analyste éminent, je désirais vivement vérifier un fait qui aujourd'hui a évidemment plus d'importance qu'il n'en avait en 1826. Une circonstance des plus heureuses ayant mis en ma possession une bouteille d'eau de la mer Morte, j'ai pu rechercher les nitrates dans cette eau, dont j'ai cru devoir aussi faire une étude complète.

L'eau que j'ai examinée m'a été remise, à la fin de l'année 1855, par un jeune Américain de Panama, M. Domingo Arosamena, qui l'avait prise au printemps; elle était contenue dans une bouteille de verre bouchée avec du liége, sans aucune odeur, d'une limpidité parfaite quand on eut laissé déposer une très-petite quantité d'une substance ayant l'aspect et la couleur de l'argile.

Densité, à la température de 14°,8.

Poids du flacon vide	36^{gr},159
Flacon plein d'eau distillée......	47,605
Poids de l'eau distillée	11,446
Flacon plein d'eau de la mer......	49,824
Poids de l'eau de la mer.......	13,665

$$\text{Densité}\ldots\ \frac{13,665}{11,446} = 1,194.$$

Voici les densités données par les chimistes qui ont analysé l'eau de la mer Morte :

	Années.	Densités.
Lavoisier, Macquer et Saye..	1778	1,240
Marcet, eau prise en.......	1807	1,211
Klaproth..................	1809	1,245
Gay-Lussac................	1817	1,228
Gmelin....................	1822	1,212
Booth et Muckle...........	1848	1,227
Boutron et Henry..........	1850	1,099
De Commines............ .	1853	1,196
Moldenhauer........	1854	1,116
Boussingault....	1855	1,194

Résidu sec obtenu par l'évaporation. — $11^{gr},789$ d'eau de mer, évaporés dans un creuset de platine, ont laissé un résidu qui, après avoir été entretenu au rouge obscur pendant quelque temps, a pesé $2^{gr},257$; soit, pour 100 parties d'eau, 19,1450.

Ce résidu ne représente pas la totalité des matières contenues dans l'eau soumise à l'évaporation, parce que vers la fin de l'opération il y a un dégagement assez abondant de gaz acide chlorhydrique dû à la décomposition du chlorure de magnésium.

Dosage du sulfate de chaux. — $11^{gr},798$ d'eau, auxquels on a ajouté 2 volumes d'alcool, ont déposé du sulfate de chaux, pesant, après avoir été calciné, $0^{gr},005$; pour 100 d'eau, $0^{gr},0424$.

Dosage de la chaux dont le métal est à l'état de chlorure. — $11^{gr},798$ d'eau traités successivement par l'acide sulfurique et par l'alcool, ont donné :

Sulfate de chaux......................	$0^{gr},520$
Retranchant le sulfate dosé précédemment.	$0^{gr},005$
Il reste..........	$0^{gr},515$ de sulfate,

contenant, chaux $0^{gr},2121 = 0^{gr},15147$ de calcium.

Pour 100 d'eau, calcium $1^{gr},2840$.

Dosage de la magnésie dont le métal est à l'état de chlorure. — $11^{gr},798$ d'eau dont la chaux avait été séparée à l'état de sulfate par l'action de l'acide sulfurique et de l'alcool, ont été chauffés et, de la liqueur acide, on a précipité, par l'ammoniaque, la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

On a obtenu $1^{gr},507$ de pyrophosphate de magnésie, contenant, $0^{gr},5521$ de base, équivalent à $0^{gr},3383$ de magnésium. Soit 2,8675 de métal pour 100 d'eau.

Dosage du chlorure de potassium. — $11^{gr},798$ ont donné par le chlorure de platine, $0^{gr},622$ de chlorure double pesé fortement desséché, et contenant $0^{gr},18997$ de chlorure de potassium. Pour 100 d'eau, 1,6110, renfermant 0,8453 de potassium ou 0,7657 de chlore.

Recherche de l'alumine. — A $11^{gr},798$ d'eau mis dans un flacon, on a ajouté de l'acide chlorhydrique *pur* et de l'ammoniaque. Le flacon a été bouché. Deux jours après, la liqueur était à peine troublée par une substance blanche qu'on a considérée comme une trace tout à fait négligeable d'alumine.

Dosage du brome. — Quand on verse une dissolution de chlore dans l'eau de la mer Morte, on voit aussitôt apparaître une teinte jaune-orangé due au brome libéré. Le dosage direct du brome a été d'abord fait par le procédé suivi par M. de Luca, en tenant compte des judicieuses observations de M. Casaseca.

On a d'abord préparé une dissolution normale de bromure de potassium, renfermant 1 milligramme de brome par centimètre cube. On a pris une eau chlorée très-faible et, pour absorber le brome déplacé par le chlore, on a fait usage de chloroforme qu'on employait par volume de $\frac{1}{2}$ à 1 centimètre cube. Quelques essais ayant indiqué que, à volumes égaux, l'eau de la mer Morte renfermait trois à quatre fois autant de brome que la dissolution normale de

bromure de potassium, il a été procédé au dosage de la manière suivante.

A. *Détermination du titre de l'eau chlorée.* — Dans un tube fermé par un bout, on a mis 4 centimètres cubes de dissolution normale de bromure de potassium, et 1 centimètre cube de chloroforme. En ajoutant de l'eau chlorée et secouant fortement les matières, après avoir bouché l'orifice du tube avec le pouce, le chloroforme s'est fortement coloré en jaune brun. Le chloroforme a été enlevé à l'aide d'un tube effilé et on l'a remplacé par un autre centimètre cube de chloroforme. Par une nouvelle addition d'eau chlorée et l'agitation, le chloroforme s'est encore chargé de brome; on l'a enlevé et remplacé ainsi successivement jusqu'à ce qu'il cessât de se colorer. Pour arriver à ce point, il a fallu employer, dans un première expérience, $4^{cc},2$ d'eau chlorée, et dans une seconde, $4^{cc},3$.

Les équivalents du brome et du chlore étant 1000 et 443.

Les 4 centimètres cubes de la dissolution normale de bromure de potassium contenaient 4 milligrammes de brome.

On a ainsi, pour le chlore renfermé dans 1 centimètre de l'eau chlorée :

$1000 : 443 :: 0^{gr},004 : x = 0^{gr},001772$ = poids du chlore nécessaire pour déplacer 4 milligrammes de brome, dans les conditions sous lesquelles on a opéré. Cette quantité de chlore se trouvait dans les $4^{cc},25$ d'eau chlorée qu'on a employés. Donc 1 centimètre cube de cette dissolution chlorée renfermait $0^{mg},415$ de chlore, quantité nécessaire pour libérer, dans les mêmes conditions de dilution, $0^{mg},94$ de brome.

Dosage du brome dans l'eau de la mer Morte. — $1^{gr},28$ d'eau de mer a été étendu de 3 centimètres cubes d'eau distillée; le chloroforme a cessé de prendre du brome quand on a eu ajouté $4^{cc},1$ de l'eau chlorée dont on venait de prendre le titre.

Dans une deuxième expérience, pour la même quantité d'eau de mer, on a employé, pour déplacer le brome, précisément le même volume d'eau chlorée : on a par conséquent, pour le poids du brome,

$$4{,}1 + 0^{gr}{,}00094 = 0^{gr}{,}003854;$$

et pour 100 d'eau de mer, 0,30000.

Dosage du brome et du chlore. — En versant dans l'eau de la mer Morte du nitrate d'argent, on a un précipité de chlorure d'argent dans lequel il entre évidemment une petite quantité du bromure du même métal. Il est possible de déterminer la proportion de bromure d'un semblable mélange en éliminant le brome par un courant de chlore agissant à une température suffisamment élevée, sans que cependant elle le soit assez pour amener la fusion, car alors le gaz n'agirait plus qu'à la surface de la masse fondue, et inévitablement du bromure échapperait à son action. Un mélange de chlorure et de bromure d'argent soumis à l'action du chlore éprouve une perte de poids, par la raison que le brome, dont l'équivalent est 1000, est remplacé par le chlore, dont l'équivalent est 443. Cette perte exprime donc la différence de poids entre le chlore fixé et le brome éliminé; elle permet, par conséquent, de connaître la quantité de brome déplacé.

La décomposition du bromure d'argent par un courant de chlore est une opération assez longue, dont aucun signe n'indique nettement la terminaison; il faut avoir recours à plusieurs pesées. On peut se dispenser de faire cette opération en précipitant le chlore et le brome au moyen d'une dissolution titrée de nitrate d'argent, et en pesant ensuite le mélange de chlorure et de bromure d'argent, méthode qui rentre complétement dans celle qu'a indiquée le D[r] Mohr.

La dissolution de nitrate d'argent dont j'ai fait usage renfermait, par centimètre cube, $0^{gr}{,}0135$ de métal, équivalent à $0^{gr}{,}00443$ de chlore. On a procédé comme si l'on

eût fait un essai d'argent par la voie humide, avec cette différence que c'était une dissolution de nitrate d'argent que l'on versait dans un poids connu d'eau de mer légèrement acidulée par de l'acide nitrique.

I. — Pour précipiter le chlore et le brome de $1^{gr},191$ d'eau de la mer Morte, on a versé $40^{cc},6$ de la dissolution titrée de nitrate,

		gr
Contenant :	Argent.	0,5481 (1)
Exigeant :	Chlore.	0,1799
	Chlorure.	0,7280

Le précipité fondu, chlorure et bromure,

A pesé	0,7300
Différence. . . . . . +	0,0020

Pour obtenir le poids du brome on a :

$$(1000 - 443) : 1000 :: 0^{gr},002 : x,$$

soit

$$\frac{10000 \times 0,002}{557} = 0^{gr},0036 \text{ de brome.}$$

				gr
Chlore.	Chlorure et bromure d'argent pesaient.			0,7300
	Brome trouvé. .	$0^{gr},0036$	bromure.	0,0085
	Prenant argent.	$0^{gr},0049$		
			Chlorure.	0,7215
			Chlore.	0,17826

Pour 100 d'eau de mer :

Brome.	0,3023
Chlore.	14,9673

II. — Pour précipiter le chlore et le brome de 6 grammes d'eau de la mer Morte, on a versé $204^{cc},6$ de la dissolution titrée de nitrate,

		gr
Contenant :	Argent	2,7621
Exigeant :	Chlore.	0,9064
	Chlorure. . . .	3,6685

(1) Équivalents : Argent. . . 1350 Chlore . . . 443.

Le précipité (chlorure et bromure)

A pesé, fondu..........	3,6770
Différence +	0,0085

On a alors pour le brome $\frac{1000 \times 0^{gr},0085}{557} = 0^{gr},01526.$

Chlore.

Le chlorure et le bromure d'argent fondus ont pesé.			3,6770
Brome trouvé...	$0^{gr},0153$	bromure.......	0,0359
Prenant argent...	$0^{gr},0206$		
		Chlorure d'argent.........	3,6411
		Chlore..................	0,8996

Pour 100 d'eau de mer :

Brome......	0,2543
Chlore......	14,9933

Dosage du chlore. — Le brome trouvé dans les expériences précédentes, et rapporté à 100 d'eau de mer, a été

I...........	0,3000
II..........	0,3023
III..........	0,2543
Somme......	0,8566
Moyenne.....	0,28553

$11^{gr},850$ d'eau de la mer Morte ont donné, par l'addition du nitrate d'argent, un précipité qui, fondu, a pesé $7^{gr},2630$ (chlorure et bromure).

Dans $11^{gr},850$ d'eau il y avait :

Brome......................	0,0338
Prenant argent.................	0,0457
Pour former : bromure.........	0,0795
Le chlorure et le bromure pesaient.	7,2630
Chlorure d'argent..............	7,1835
Contenant : chlore...........	1,7748
Pour 100 d'eau : chlore........	14,9772
Trouvé précédemment : I... ...	14,9673
II......	14,9933
Somme..........	44,9378
Moyenne.........	14,9793

Recherche de l'iode.— Gmelin, qui, le premier, a dosé le brome dans l'eau de la mer Morte, n'a pas trouvé d'iode dans cette eau.

En appliquant la méthode dont j'avais fait usage pour doser directement le brome, en remplaçant l'eau chlorée par de l'eau bromée, je n'ai pu découvrir la moindre trace d'iode, non-seulement dans l'eau de la mer Morte, prise à l'état normal, mais même dans l'eau mère obtenue par une concentration de cette eau opérée dans le vide sec. Comme je n'ai pas réussi davantage, à l'aide du même procédé, à constater la présence de l'iode dans de l'eau de mer prise à Dieppe, et que cependant on ne saurait douter de la présence de ce corps dans l'eau de la mer, puisque les plantes peuvent l'assimiler, je ne crois pas qu'il soit permis de conclure, de ce que le chloroforme ne s'est pas coloré, l'absence de l'iode dans l'eau de la mer Morte ; mais ce qu'on peut conclure avec certitude, c'est que cette eau n'en contient pas plus que l'eau de la Manche.

Dosage de la soude dont le métal est à l'état de chlorure. — $11^{gr},789$ d'eau évaporée, et le résidu, transformé en sulfate avec de l'acide sulfurique récemment distillé, a pesé, après avoir été convenablement chauffé au rouge, $3^{gr},2730$.

Pour 100 d'eau..... 27,9328

Il faut retrancher de ce poids, comme se trouvant à l'état de sulfates mêlés au sulfate de soude :

Sulfate de chaux		....	0,0424
Magnésie..	4,6810	équivalent à sulfate..	13,7498
Chaux....	1,7976	équivalent à sulfate..	4,3656
Potassium.	0,8453	équivalent à sulfate..	1,8819
		Somme des sulfates à retrancher.....	20,0397
			27,9328
Sulfate de soude dosant la soude.........			7,8931

Soit $3^{gr},4446$ de soude, ou $2^{gr},5550$ de sodium.

Recherche des nitrates. — Gmelin ayant distillé $40^{gr},26$ d'eau de la mer Morte dans une cornue disposée de manière à pouvoir recueillir les gaz que produirait le résidu salin chauffé à la chaleur rouge, n'obtint aucun produit gazeux : il en conclut l'absence des nitrates. Gmelin constata, en outre, qu'une feuille d'or ne subissait aucune altération en restant plongée dans un mélange d'eau de mer et d'acide chlorhydrique.

La recherche des nitrates était l'objet principal que j'avais en vue en commençant ce travail. En effet, une fois admis, d'après les remarquables travaux publiés récemment par MM. Bineau, Saint-Claire Deville, Bence Jones et Barral, que toutes les eaux, même les eaux pluviales, tiennent toujours des nitrates en dissolution, il y avait beaucoup d'intérêt à s'assurer si l'on retrouverait ces sels dans la mer, où, à peu d'exceptions près, se rendent les eaux qui coulent à la surface du globe.

Après avoir essayé la plupart des procédés recommandés pour déceler la présence des nitrates, je me suis arrêté à l'emploi du sulfate d'indigo, comme plus particulièrement applicable à l'examen d'une eau de mer ne renfermant que des chlorures.

Le procédé, tel qu'il a été indiqué par M. Liebig, consiste à mêler à une liqueur dans laquelle on soupçonne des nitrates, assez de *sulfate d'indigo* pour lui communiquer une faible teinte bleuâtre, ajoutant ensuite quelques gouttes d'acide sulfurique, et faisant bouillir dans un tube fermé par un bout. La liqueur est décolorée, s'il y a des nitrates ; l'addition d'un peu de sel marin, avant de porter à l'ébullition, exalte en quelque sorte la sensibilité du réactif, et l'on peut alors reconnaître dans un liquide un cinq-centième d'acide nitrique. Généralement on juge cette méthode comme inférieure en sensibilité à l'emploi du protosulfate de fer agissant de concert avec l'acide sulfurique. Je ne pense pas que cette opinion soit fondée, et lorsqu'il s'agit de

déceler la présence des nitrates dans l'eau de mer, je crois l'indigo un réactif bien préférable au sulfate de protoxyde de fer, en modifiant toutefois la manière de l'employer.

Dans mes premiers essais, je me suis servi de l'or, et, pendant quelque temps, j'ai cru son emploi plus avantageux que celui du sel de fer ou de l'indigo pour découvrir les nitrates mêlés à des chlorures alcalins; mais je n'ai pas tardé à reconnaître que les indices fournis par ce métal pouvaient être erronés, parce que l'acide chlorhydrique considéré comme pur dans les laboratoires l'attaquait assez souvent. Les remarques que j'ai faites à ce sujet méritent, je crois, d'être consignées, car je soupçonne que, pour avoir échappé à certains observateurs, on a pu signaler des nitrates là où il n'y en avait pas, ou évaluer trop haut ceux qu'on a dosés d'après la production du chlorure d'or.

En laissant une lame d'or fin dans une dissolution formée de 5 centimètres cubes d'eau saturée de chlorure de sodium et de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et considéré comme *pur* (1); la liqueur, au bout de deux jours, avait acquis une teinte jaune, très-faible à la vérité, mais assez prononcée, cependant, pour conclure à la dissolution d'une petite quantité de métal et par suite à la présence de nitrates dans le chlorure employé, si l'on n'eût pas été certain de sa pureté. Cette expérience a été répétée maintes fois, et toujours on put reconnaître des indices de la dissolution de l'or.

En colorant un mélange formé de 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique concentré et 1 centimètre cube d'eau distillée, par deux ou trois gouttes de sulfate d'indigo, la teinte bleue a disparu graduellement; quand on faisait bouillir, la couleur était immédiatement effacée.

---

(1) Lame d'or fin laminée très-mince et préalablement chauffée au rouge. Ces lames me paraissent préférables à l'or battu, dont la surface est grasse et qu'on ne peut pas faire rougir pour détruire la graisse.

Il y avait donc dans l'acide chlorhydrique considéré comme pur dont je disposais, certains principes capables de déterminer la dissolution de l'or et la destruction de l'indigo. Était-ce du chlore libre, résultat de la combustion de l'hydrogène par l'oxygène, altération analogue à celle que semble éprouver l'acide iodhydrique et même l'acide bromohydrique par l'action de l'air? Ou bien, était-ce simplement un composé nitreux? Cette dernière supposition n'a rien que de très-probable si l'on considère dans quelles circonstances est obtenu l'acide chlorhydrique du commerce. Le sel marin est décomposé par l'acide sulfurique des chambres de plomb, toujours chargé de composés nitreux, lesquels sont nécessairement entraînés par le gaz acide chlorhydrique et dissous avec le gaz dans l'eau où il se condense. Le plus ordinairement l'acide chlorhydrique des laboratoires est préparé avec l'acide du commerce, et l'opération est exécutée de telle manière, que l'acide *pur* ne doit pas être exempt des produits nitreux que renfermait l'acide brut. Mais préparât-on l'acide chlorhydrique en décomposant le sel marin au moyen de l'acide sulfurique concentré, que l'on ne serait pas encore assuré d'obtenir un produit exempt de composés nitreux, par la raison que, le plus souvent, l'acide sulfurique du commerce renferme de ces composés lorsqu'ils n'ont pas été éliminés par une opération spéciale, qui consiste à le distiller avec une petite quantité de sulfate d'ammoniaque. Aussi est-ce une précaution en quelque sorte élémentaire que d'éliminer d'abord ces composés de l'acide sulfurique que l'on destine, soit à dessécher des gaz, soit à retenir les vapeurs ammoniacales d'un courant rapide d'air atmosphérique. En la négligeant, les gaz entraîneraient certainement des vapeurs nitreuses, pour peu qu'il s'en trouvât dans les appareils dessiccateurs ou purificateurs (1).

(1) Dans des expériences faites au Conservatoire des Arts et Métiers, j'ai

Au reste, je n'ai pas cherché à déterminer les principes dont la présence rend l'acide chlorhydrique impropre à déceler les nitrates; je me suis appliqué à trouver le moyen de les éliminer, ce à quoi l'on parvient très-aisément, puisqu'il suffit de faire bouillir l'acide dans un matras, jusqu'à ce qu'il ait éprouvé une réduction d'environ un cinquième de son volume. L'acide chlorhydrique bouilli n'attaque plus l'or et ne décolore plus l'eau teinte par le sulfate d'indigo; on peut alors en faire usage en toute sécurité pour rechercher des nitrates dans une dissolution de chlorures, car il n'est aucunement besoin que l'acide sulfurique intervienne dans la réaction. Il est d'ailleurs un caractère qui permet de décider si l'acide chlorhydrique est dans un état de pureté convenable pour ce genre de recherche. Il faut que cet acide ne se colore pas immédiatement lorsqu'on y laisse tomber quelques gouttes d'une solution de bromure de potassium (1). Si l'acide est à l'état où il dissout l'or et où il décolore l'indigo, il prend instantanément, par le bromure, une teinte provenant du brome mis en liberté.

Quant à la sensibilité de l'indigo en présence de l'acide chlorhydrique, comme réactif propre à déceler les nitrates, on pourra en juger par les résultats que je vais faire connaître.

On s'est servi pour faire les réactions de tubes de verre, fermés par un bout, de 18 millimètres de diamètre intérieur et de 15 à 16 centimètres de longueur. Le liquide à essayer, comme l'acide ajouté, était mesuré avec un tube gradué,

---

constaté, dans de nombreux échantillons d'acide sulfurique pris dans diverses fabriques, la présence de produits nitreux. En faisant passer pendant dix jours et dix nuits, dans un tube rempli de fragments de ponce imbibés d'une dissolution de carbonate de potasse pur, un courant rapide d'air atmosphérique qui traversait d'abord un flacon contenant 1 kilogramme d'un de ces acides sulfuriques du commerce, puis un long tube chargé de ponce imprégnée du même acide, l'air a entraîné assez de vapeurs nitreuses pour former une quantité très-notable de nitrate de potasse dans la ponce alcaline.

(1) Il faut que ce bromure soit exempt de bromate.

dans lequel on aspirait le liquide. La teinture bleue avait été préparée en colorant de l'eau par de l'indigo dissous dans de l'acide sulfurique pur. Cette teinture, on la versait d'une petite éprouvette graduée dont chaque division répondait à une goutte de liquide.

Pour faire bouillir, on tenait le tube de verre au moyen d'une pince en bois, en l'inclinant de 50 degrés environ, et en agitant continuellement afin de prévenir les soubresauts; avec cette précaution on peut, dans le tube, évaporer assez promptement plusieurs centimètres cubes de liquide sans qu'il y ait projection.

Expérience I. — 5 centimètres cubes d'eau contenant $0^{gr},002$ de nitrate de potasse (1); 5 centimètres cubes d'acide; trois gouttes de teinture bleue. Décoloration au commencement de l'ébullition.

Expérience II. — 5 centimètres cubes d'eau contenant $0^{gr},001$ de nitrate de potasse; 5 centimètres cubes d'acide; trois gouttes de teinture. Décoloration par l'ébullition.

Expérience III. — 5 centimètres cubes d'eau contenant $0^{gr},00062$ de nitrate de potasse; 5 centimètres cubes d'acide; trois gouttes de teinture. Décoloration par l'ébullition.

Expérience IV. — 1 centimètre cube d'eau contenant $0^{gr},0002$ de nitrate de potasse; 1 centimètre cube d'acide; trois gouttes de teinture. Décoloration par l'ébullition.

Expérience V. — 1 centimètre cube d'eau contenant $0^{gr},0001$ de nitrate de potasse; 1 centimètre cube d'acide; deux gouttes de teinture. Très-faiblement coloré. Comme témoin, 1 centimètre cube d'eau et 1 centimètre cube d'acide colorés par deux gouttes de teinture. Décoloration après une ébullition soutenue.

Expérience VI. — Répétition de l'expérience V, même résultat.

(1) Ces doses ont été introduites au moyen d'une dissolution titrée de nitrate de potasse.



Expérience VII. — 1 centimètre cube d'eau contenant 0^{gr},00005 de nitrate de potasse ; 1 centimètre cube d'acide ; deux gouttes de teinture. Fait un témoin. Décoloration après une ébullition prolongée, et lorsque le liquide resté dans le tube n'occupait plus qu'un volume de 1 centimètre cube.

Expérience VIII. — 1 centimètre cube d'eau contenant 0^{gr},000025 de nitrate de potasse ; 1 centimètre cube d'acide ; deux gouttes de teinture. Fait un témoin. La décoloration n'a eu lieu qu'après une ébullition prolongée et lorsque le volume resté dans le tube n'était plus que de $\frac{1}{2}$ centimètre cube. On a soumis le témoin à l'ébullition, l'ébullition a été continuée jusqu'à ce qu'il n'y eût plus que $\frac{1}{2}$ centimètre cube de liquide dans le tube. Non-seulement il n'y a pas eu décoloration, mais il y a eu accroissement d'intensité dans la nuance de la teinte, par l'effet de la concentration de la liqueur.

Expérience IX. — 1 centimètre cube d'eau contenant 0^{gr},0000125 de nitrate de potasse ; 1 centimètre cube d'acide ; deux gouttes de teinture. Fait un témoin. La décoloration a eu lieu lorsque, par l'évaporation, le liquide resté dans le tube n'occupait plus qu'un volume de $\frac{3}{10}$ de centimètre cube. Le témoin, concentré au même point, avait acquis une couleur bleue assez intense.

Expérience X. — 1 centimètre cube d'eau contenant 0^{gr},0000062 de nitrate de potasse ; 1 centimètre cube d'acide ; deux gouttes de teinture. Fait un témoin. La décoloration a eu lieu lorsque le liquide a été réduit à un volume de quelques gouttes. Amenée à un grand degré de concentration, la liqueur prend une teinte légèrement jaune. En rétablissant le volume primitif par une addition d'eau afin de pouvoir comparer avec le témoin, le liquide paraît complétement incolore. Le témoin, concentré jusqu'à être réduit à quelques gouttes, avait une teinte bleue très-prononcée.

Expérience XI. — 1 centimètre cube d'eau contenant

$0^{gr},0000031$ de nitrate de potasse ; 1 centimètre cube d'acide ; deux gouttes de teinture. La couleur bleue parut d'abord être rehaussée ; mais en évaporant jusqu'à n'avoir plus que trois à quatre gouttes de liquide, la décoloration a été manifeste, et en rétablissant le volume par une addition d'eau, le liquide, comparé à un témoin, était parfaitement incolore.

Expérience XII. — Pour démontrer que la décoloration n'était pas due à l'action que l'acide aurait pu exercer sur l'indigo, on a coloré 2 centimètres cubes d'acide par deux gouttes de teinture, on a fait bouillir et concentré le liquide jusqu'à le réduire à quelques gouttes. Comparativement à ce qu'elle était avant la concentration, la couleur bleue était beaucoup plus intense, elle avait une légère nuance verte ; mais en rétablissant le volume primitif par une addition de 2 centimètres cubes d'eau, on obtint la nuance bleue très-pâle qu'avait la liqueur avant l'ébullition.

Epreuve de la sensibilité de la dissolution d'indigo comme réactif, en l'appliquant à une dissolution de sel marin. — Il pouvait arriver que la présence de chlorures dans une dissolution diminuât la sensibilité du réactif ; c'est même ce que semblèrent indiquer d'abord les expériences faites dans cette condition.

Expérience XIII — 1 centimètre cube d'eau contenant $0^{gr},0000062$ de nitrate de potasse ; 1 centimètre cube d'eau saturée de sel marin ; 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique ; trois gouttes de teinture. Concentré, en faisant bouillir jusqu'à ce que la plus grande partie du sel fût mise en liberté ; les quelques gouttes de liquide restant étaient d'un bleu assez foncé ; il n'y avait pas eu décoloration de l'indigo.

Expérience XIV. — On pensa qu'il n'y avait pas eu assez d'acide pour réagir sur le nitrate, ou plutôt que l'acide avait été dissipé avant que la liqueur fût assez concentrée pour que la réaction eût lieu ; on mêla 1 centimètre

cube d'eau contenant $0^{gr},0000062$ de nitrate de potasse, 1 centimètre cube d'eau saturée de sel marin; 2 centimètres cubes d'acide; deux gouttes de teinture. On concentra en faisant bouillir; lorsque le liquide fut amené à $\frac{1}{2}$ centimètre cube, la liqueur qui baigne le sel déposé fut entièrement décolorée.

Expérience XV. — La décoloration obtenue dans l'expérience précédente était-elle réellement due à la plus forte dose d'acide? On s'est assuré qu'il en était ainsi. 1 centimètre cube d'eau contenant $0^{gr},0000062$ de nitrate de potasse; 1 centimètre cube de dissolution saturée de sel marin; 1 centimètre cube d'acide; deux gouttes de teinture. En concentrant par une ébullition soutenue, le liquide ayant un volume de $\frac{1}{2}$ centimètre cube était bien plus coloré qu'avant la concentration, les cristaux de sel nageaient au milieu d'un liquide bleu. Ainsi il faut bien attribuer la non-décoloration à l'insuffisance de la proportion d'acide chlorhydrique, et la preuve, c'est qu'ayant ajouté 1 centimètre cube d'acide au résidu coloré en bleu, et ayant fait bouillir pour concentrer jusqu'à ne plus avoir que $\frac{1}{2}$ centimètre cube de liquide, la décoloration fut complète.

Ainsi, le sel communique à l'eau dans laquelle il est dissous la propriété d'acquérir une température supérieure à 100 degrés qui, en favorisant le départ de l'acide chlorhydrique, l'empêche de réagir sur le nitrate quand la liqueur est évaporée. D'où je conclus que dans la recherche des nitrates dans l'eau de la mer, et particulièrement dans les eaux mères plus chargées de sels, il convient d'ajouter de nouvel acide quand, par l'effet de l'ébullition, la liqueur est suffisamment concentrée. L'expérience suivante prouve ce que je viens d'avancer.

Expérience XVI. — 1 centimètre cube d'eau, contenant $0^{gr},0000062$; 1 centimètre cube de dissolution saturée de sel marin; deux gouttes de teinture. On a fait bouillir jusqu'à réduire à $\frac{1}{2}$ centimètre cube. Le liquide avait

une teinte bleue très-prononcée. Après le refroidissement on a introduit 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique, on a fait bouillir, et quand le volume de la liqueur, ou plutôt du magma, fut ramené à $\frac{1}{2}$ centimètre cube, la décoloration était complète.

Je ferai remarquer que, dans les expériences XV et XVI, la très-faible proportion de $0^{gr},0000062$ de nitrate de potasse était dissoute dans 2 centimètres cubes d'eau salée: c'est donc, en réalité, $0^{gr},0000031$ de nitre qu'on a décelé dans 1 centimètre cube de liquide.

Application du procédé à la recherche des nitrates dans l'eau de mer.

Eau de la mer Morte.

Expérience XVII. — 1 centimètre cube d'eau de mer; 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique; trois gouttes de teinture. Après une ébullition prolongée, pas de décoloration.

Expérience XVIII. — 1 centimètre cube d'eau de mer; 1 centimètre cube d'acide; deux gouttes de teinture. Fait bouillir jusqu'à ce que le liquide eût été réduit à un volume de $\frac{1}{2}$ centimètre cube. La teinte bleue a pris de l'intensité. On ajoute 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique qui a redissous une partie des sels que l'évaporation avait déposés. On entretint l'ébullition jusqu'à réduire le liquide à un quart de centimètre cube. La couleur bleue devint plus foncée par suite de la concentration. Il n'y avait pas de nitrate.

Expérience XIX. — 1 centimètre cube d'eau de mer, dans lequel on a introduit $0^{gr},0001$ de nitrate de potasse; 1 centimètre cube d'acide; deux gouttes de teinture. En faisant bouillir, la décoloration a eu lieu immédiatement; d'où l'on peut conclure que dans l'eau essayée dans l'expérience précédente il n'y avait certainement pas $\frac{1}{10000}$ de nitrate.

Concentration de l'eau de la mer Morte. — 50 centimètres cubes d'eau ont été évaporés dans le vide sec. L'acide sulfurique mis sous la cloche, pour absorber la vapeur aqueuse, avait été purifié de tous composés nitreux par une distillation avec du sulfate d'ammoniaque. On a obtenu un résidu sec cristallisé, d'une blancheur éclatante, qu'on a lavé avec 10 centimètres cubes d'eau distillée; puis on l'a jeté sur un filtre. On a eu ainsi deux produits, l'un liquide renfermant les sels les plus solubles, l'autre solide dans lequel dominaient des cristaux de sel marin. Chacun de ces produits a été essayé.

Expérience XX. — *Produit liquide.* 1 centimètre cube d'eau de mer concentrée; 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique; deux gouttes de teinture. La décoloration n'a pas eu lieu après une ébullition assez prolongée pour que les sels commençassent à se déposer.

Expérience XXI. — 1 centimètre cube d'eau concentrée contenant $0^{gr},0005$ de nitrate; 1 centimètre cube d'acide; deux gouttes de teinture. Décoloration complète par l'ébullition.

Expérience XXII. — *Cristaux de sel obtenus par la concentration.* Les cristaux ont été traités par l'eau, de manière à avoir une dissolution saturée. 1 centimètre cube de la dissolution; 1 centimètre cube d'acide; deux gouttes de teinture. Pas de décoloration; des cristaux se sont déposés.

Expérience XXIII. — 1 centimètre cube de la même dissolution dans laquelle on a introduit $0^{gr},00025$ de nitrate de potasse; 1 centimètre cube d'acide; deux gouttes de teinture. Décoloration par l'ébullition.

Par le fait de la concentration dans le vide, l'eau mère sur laquelle on a opéré dans les expériences XX et XXI était le dixième de l'eau mise à évaporer; chaque centimètre cube de cette eau mère représentait donc 10 centimètres cubes d'eau normale : on doit donc admettre que

dans ces 10 centimètres cubes, il n'y avait pas $0^{gr},0000031$ de nitrate.

Ces recherches tendent à prouver, comme Gmelin l'a établi, en opérant sur 40 grammes de matières, que l'eau de la mer Morte ne contient pas de nitrates; mais comme dans les deux procédés dont il a fait usage, la calcination et l'emploi de l'or, on pouvait au plus reconnaître avec certitude $0^{gr},001$ de nitrate, ses expériences montraient seulement que l'eau examinée ne devait pas en renfermer $\frac{1}{40000}$. C'est à rigoureusement parler la seule conclusion qu'il soit permis de tirer, parce que Gmelin a négligé de faire des expériences synthétiques qui eussent donné la mesure de la sensibilité des procédés qu'il a suivis.

On a vu qu'à l'aide du réactif indigo rendu si sensible, je ne suis pas parvenu, plus que Gmelin, à trouver la moindre trace de nitrate. Néanmoins lorsqu'il s'agit de substances que la mer pourrait tenir en dissolution, s'il est permis d'indiquer une limite, il ne faut pas, à cause de l'immensité du dissolvant, prononcer d'exclusion d'une manière absolue.

Recherche des nitrates dans l'eau de mer, prise à Dieppe. — L'absence très-probable des nitrates dans l'eau de la mer Morte m'a porté à rechercher si ces sels se trouvaient dans l'eau des autres mers. M. Bineau, professeur à la faculté des sciences de Lyon, dont l'exactitude est bien connue, a dosé des nitrates dans de l'eau de la Méditerranée, puisée à une assez grande distance de la côte d'Aigues-Mortes; un litre de cette eau tiendrait, d'après son analyse, une proportion de nitrate équivalente à 1 milligramme de nitrate d'ammoniaque. Dans de l'eau prise près de Marseille, M. Bineau n'a pas trouvé de nitrates, ce qu'il attribue à l'action des émanations hydrosulfureuses qu'on a depuis longtemps signalées dans le port de cette ville.

L'eau que j'ai examinée avait été prise par M. Reiset, le 8 mai, sur la plage de Dieppe, assez loin de l'entrée du port

pour éviter l'influence de la petite rivière d'Arques. La mer était haute et très-houleuse. L'eau a été réduite, par l'évaporation, au $\frac{1}{10}$ de son volume.

Expérience XXIV. — 1 centimètre cube d'eau concentrée; 1.$\frac{1}{2}$ centimètre cube d'acide chlorhydrique bouilli; 5 gouttes de teinture. Par la concentration, la teinte semble s'affaiblir. En évaporant jusqu'à réduction à un volume de $\frac{1}{2}$ centimètre cube, le liquide surnageant; le sel déposé a une nuance verte, indice d'un nitrate.

Expérience XXV. — 1 centimètre cube d'eau concentrée; 1 centimètre cube d'acide; deux gouttes de teinture. Par l'ébullition, la liqueur devient incolore. Mis encore une goutte de teinture qui rétablit la nuance bleue quand on eut concentré jusqu'à réduction à un demi-centimètre cube. Après avoir ajouté 1 centimètre cube d'acide, le liquide dans lequel sont déposés des cristaux de sel a une teinte verte très-faible. Ainsi : 1 centimètre cube d'eau de mer représentant 10 centimètres cubes d'eau non concentrée contenait assez de nitrate pour détruire deux gouttes de la dissolution d'indigo, c'est-à-dire environ 0gr,0000031, ce qui établirait qu'un litre de l'eau de la mer prise à Dieppe, renfermait, en nitrates, l'équivalent de 0gr,0003 de nitrate de potasse, le tiers de ce que M. Bineau aurait trouvé dans l'eau de la Méditerranée.

Si l'on considère que par le procédé que j'ai décrit on trouve dans 1 centimètre cube d'eau 0gr,00003 de nitre, et que ce centimètre cube pourrait être le résidu de l'évaporation d'un litre de liquide, on admettra que le réactif indigo est d'une sensibilité pour ainsi dire illimitée. J'ajouterai que, d'après des essais multipliés, je suis autorisé à croire qu'aucun autre réactif ne lui est préférable, non-seulement pour découvrir, mais encore pour doser les nitrates, dans l'eau de mer, l'eau de pluie, l'eau de rivière, l'eau sortant des terrains drainés, et cela sans appareil, pour ainsi dire, et par une manipulation tellement simple, qu'elle est à la portée

des voyageurs, ainsi que je l'établirai dans une instruction que je me propose de publier sur ce sujet.

Dosage de l'ammoniaque à l'état de chlorhydrate. — Gmelin a trouvé dans l'eau de la mer Morte, pour 100 parties, $0^{gr},0075$ de sel ammoniac. C'est en évaporant et chauffant le résidu laissé par l'eau qu'il obtint un sublimé de chlorhydrate d'ammoniaque. J'ai dosé l'ammoniaque de l'eau de la mer Morte par le procédé que j'emploie pour déterminer la faible proportion de cet alcali dans les eaux pluviales; malheureusement je n'ai pu opérer que sur bien peu d'eau.

$35^{gr},394$ d'eau de mer ont été distillés dans l'appareil, après qu'on eut ajouté à l'eau une dissolution de potasse exempte de matières organiques. La distillation, vu la petite quantité d'eau dont on disposait, a été faite dans un ballon d'un quart de litre de capacité, adapté avec les précautions d'usage. On a distillé jusqu'à ce qu'on eût obtenu dans le récipient 15 centimètres cubes de liquide condensé, à peu près la moitié du volume de l'eau soumise à la distillation, dans laquelle devait nécessairement se trouver la totalité de l'ammoniaque.

Acide sulfurique normal équivalent à $0^{gr},010625$ d'ammoniaque. Titre de l'acide :

Avant.	$30^{cc},4$	
Après.	30,0	
Différence.	0,4	= 0,00014 d'ammoniaque.
Pour 100 d'eau de mer. .	$0^{gr},0004$	d'ammoniaque.
Prenant.	0,00086	d'ac. chlorhydr.
	0,00126	chlorhydrate.

Recherche de l'argent dans l'eau de la mer Morte. — Par une série d'expériences des plus intéressantes, MM. Malaguti, Durocher et Sarzeaud ont prouvé que l'eau de l'Océan renferme du chlorure d'argent. 100 kilogrammes d'eau de mer puisée à quelques lieues de la côte de Saint-

Mâlo ont donné 0^{gr},001 de métal. Un savant du plus grand mérite, M. Forchammer, de Copenhague, a confirmé le fait en ce qui concerne l'eau de la Baltique. Comme la mer Morte est beaucoup plus chargée de sels que l'Océan, il y avait lieu de supposer qu'elle contiendrait une plus forte proportion de chlorure d'argent; j'ai prié mon savant collègue au Conservatoire des Arts et Métiers M. Edmond Becquerel d'y rechercher l'argent au moyen de procédés électrochimiques, et quoiqu'il n'ait pas été possible d'obtenir la moindre apparence de depôt métallique sur l'électrode d'or, la question n'est pas résolue, par la raison que, faute de matière, l'expérience n'a pu être tentée que sur quelques centimètres cubes de liquide. C'est un sujet de recherche que je recommande aux personnes qui pourront se procurer plusieurs litres d'eau de la mer Morte.

Constitution des sels dans l'eau de la mer Morte, d'après les substances dosées dans le cours de l'analyse.

Bromure de magnésium. — On a trouvé dans 100 d'eau :

Magnésium............	»	2,8675 gr
Brome................	0,28553	»
Prenant magnésium.....	0,04510	0,0451
Bromure de magnésium..	0,33063	
Magnésium constituant du chlorure......		2,8224

Constitution des chlorures.

Magnésium...	2,8224	Chlore	7,9064	Chlorure	10,7288
Sodium.....	2,5550		3,9414		6,4964
Calcium.....	1,2840		2,2752		3,5592
Potassium....	0,8453		0,7657		1,6110
Ammoniaque.	0,0004		0,0007	Chlorhydr.	0,0013

Chlore calculé......	14,8894
Chlore dosé.......	14,9793
Différence.....	0,0899

Composition de l'eau de la mer Morte.

		Analyse de Gmelin.
Chlorure de magnésium...	10,7288	11,7734
Chlorure de sodium......	6,4964	7,0777
Chlorure de calcium.... .	3,5592	3,2141
Chlorure de potassium....	1,6110	1,6738
Bromure de magnésium...	0,3306	0,4393
Sulfate de chaux........	0,0424	0,0527
Sel ammoniac...........	0,0013	0,0075
Chlorure de manganèse...	0,0000	0,2117
Chlorure d'aluminium....	traces.	0,0896
Nitrates................	»	»
Iodures................	»	»
	22,7697	24,5398
Eau..................	77,2303	75,4602
	100,0000	100,0000
Densité de l'eau....	1,194	1,212

Les nombres déduits de mon analyse se rapprochent assez de ceux trouvés par Gmelin; la proportion de sels un peu plus forte, indiquée par ce chimiste, coïncide d'ailleurs avec la plus forte densité de l'eau qu'il a analysée. Il est à remarquer que l'eau que j'ai examinée a été prise dans la mer Morte trente-trois ans après celle qui a fait le sujet du travail de Gmelin; elles ont cependant été puisées dans la même saison, au printemps; quant aux autres analyses, en éliminant même celles exécutées à une époque où la science n'avait pas encore prescrit les formules à suivre dans ce genre de recherches, leurs résultats diffèrent très-notablement de ceux que je viens de mentionner, et elles ne s'accordent pas mieux entre elles; toutefois les différences sont d'un ordre qui ne permet pas d'admettre qu'elles proviennent toujours d'erreurs de manipulations. Ce n'est pas seulement par la quantité de sel tenue en dissolution que ces eaux diffèrent, ce qui s'expliquerait par leurs divers poids

spécifiques, mais le rapport des sels entre eux est loin de rester le même, comme il est facile de s'en convaincre en comparant la composition des substances salines.

Dans 100 de sels de l'eau de la mer Morte :

	MARCET.	GAY-LUSSAC.	BOOTH et MUCKLE.	BOUTRON et HENRY.	MOLDEN HAUER.	GMELIN.	BOUSSIN-GAULT.
Chlorure de magnésium	41,68	58,35	55,22	11,36	49,08	47,98	46,95
Chlorure de sodium....	42,15	26,49	29,73	73,69	21,31	28,84	28,51
Chlorure de potassium.	"	"	2,49	1,11	17,22	6,82	7,07
Chlorure de calcium...	15,95	15,16	11,76	4,55	10,50	13,10	15,62
Bromure de magnésium	"	"	"	"	1,32	1,79	1,62
Bromure de potassium.	"	"	0,53	"	"	"	"
Sulfate de chaux.. ...	0,22	"	0,27	"	"	0,21	0,19
Matières diverses	"	"	"	9,29	0,57	1,26	0,04
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ce qui caractérise l'eau de la mer Morte, c'est une forte proportion de substances salines et la présence du brome en forte dose, puisque dans un mètre cube de cette eau il y a 3 à 4 kilogrammes de bromure de magnésium. Si un jour le brome trouvait une large application à l'industrie, la mer Morte est la source où il faudrait l'aller chercher.

Pline rapporte que de riches habitants de Rome, qu'il taxe d'ailleurs d'extravagance, faisaient apporter de l'eau du lac Asphaltite pour s'y baigner, lui attribuant certaines vertus médicinales ; à cette occasion, Galien remarque qu'ils auraient pu s'épargner cet embarras en faisant dissoudre du sel marin dans de l'eau douce ; à quoi Reyland répond, avec raison, que Galien ignorait que l'eau du lac renfermait autre chose que du sel en dissolution. Il paraît, en effet, hors de doute que, en raison des bromures qui s'y trouvent, cette eau doit être douée de propriétés thérapeutiques très-prononcées.

La forte proportion de sels trouvée en 1778 par les académiciens français, et en 1809 par Klaproth, provient peut-être de ce que les chlorures dosés n'avaient pas été convenablement desséchés. Toutefois il y a ceci de remarquable, que ces matières salines correspondent à une densité supérieure à celles qu'on a observées depuis. Les eaux analysées à ces deux époques étaient d'ailleurs plus près du point de saturation, puisque, après avoir été transportées en Europe dans des vases parfaitement fermés, elles ont laissé déposer des cristaux de chlorure de sodium.

On ne saurait, ce me semble, attribuer entièrement à des erreurs les très-grandes variations que l'on remarque dans la composition de l'eau de la mer Morte, telle qu'elle est établie par divers chimistes. Des erreurs de cet ordre ne sont pas admissibles, même en tenant compte des progrès faits par l'analyse dans les cinquante dernières années; ces différences de composition dépendent évidemment de la variation que subit la constitution de l'eau salée, par suite des circonstances météorologiques, par le plus ou moins d'abondance des eaux douces affluentes, ou par l'effet d'une évaporation plus ou moins prolongée dont la conséquence, comme l'a reconnu le lieutenant Lynch, est une baisse du niveau du lac Asphaltite de plus de 2 mètres au-dessous du point qu'il atteint dans la saison pluvieuse; la diminution des eaux est telle dans certaines circonstances, que, comme l'affirment les Arabes, un cavalier se rend quelquefois, de la côte occidentale à la côte orientale, en traversant à gué la partie du lac placée au sud de la péninsule, là où les sondages de l'expédition américaine indiquaient, en avril 1847, une profondeur d'environ un fathom.

L'analyse établit donc que l'eau de la mer Morte n'a pas la même composition à toutes les époques de l'année, et que les substances salines qu'elle tient en dissolution varient non-seulement sous le rapport de la quantité, mais encore dans leur nature. Elle rend même assez vraisem-

blable que la masse liquide du lac Asphaltite ne possède pas une constitution homogène.

Au reste, pourrait-on affirmer aujourd'hui que l'Océan n'est pas soumis à des changements du même ordre? est-il certain que ses eaux possèdent partout et pendant toute l'année la même constitution? que leur composition est exactement la même en pleine mer et près des côtes, dans les régions polaires ou sous la zone équatoriale, à la surface comme à une grande profondeur? Ces questions ne seront résolues que lorsque la chimie, sortant du laboratoire, interviendra plus qu'elle ne l'a fait jusqu'à présent dans l'étude de la physique du globe.

SUR UN ÉLECTROSCOPE A DOUBLE CONDENSATION;

PAR M. J.-M. GAUGAIN.

L'électroscope condensateur ordinaire étant insuffisant pour manifester l'électricité que développent les sources peu énergiques, les physiciens ont songé depuis longtemps à combiner entre eux plusieurs condensateurs de manière à obtenir un accroissement de tension plus considérable; mais les diverses combinaisons que l'on a proposées et qui sont toutes des modifications plus ou moins heureuses du doubleur de Bennet, présentent les mêmes inconvénients que le doubleur lui-même. L'instrument que je vais décrire est fondé sur un principe différent, sa manœuvre est beaucoup plus simple que celle des instruments analogues, et ses indications ne comportent aucune incertitude lorsqu'on prend quelques précautions faciles que je vais faire connaître.

Mon appareil se compose d'un électroscope à feuille d'or ordinaire qui porte un petit condensateur, et d'un autre condensateur à grande surface complétement distinct du premier. Lorsqu'on veut en faire usage, on commence par

charger le grand condensateur au moyen de la source qu'on se propose d'étudier, puis, séparant les deux plateaux, on se sert du plateau supérieur pour charger à son tour le petit condensateur de l'électroscope. Quelques mots suffiront pour faire comprendre la théorie de cette opération. Lorsque le grand condensateur est mis en rapport avec une pile voltaïque, ou une source électrique analogue, il se charge d'une couche d'électricité qui a exactement la même tension que si les plateaux étaient moindres; et par conséquent, si les feuilles d'or étaient attachées à l'un de ses plateaux, leur divergence (qui ne dépend que de la tension) serait à peu près la même que si les plateaux étaient plus petits: mais si, au lieu de chercher à apprécier directement l'électricité développée sur l'un des grands plateaux, on se sert de ce plateau pour charger un condensateur plus petit, on voit que la majeure partie de l'électricité développée sur le grand plateau venant se condenser sur une surface plus restreinte doit y acquérir une tension supérieure à celle qu'on aurait pu obtenir en appliquant directement la source au petit condensateur. L'électroscope dont je me sers n'a rien de particulier, comme je l'ai dit plus haut; le condensateur qui en dépend est, suivant l'usage, de forme circulaire, et son diamètre est de 8 centimètres. Le grand condensateur est rectangulaire; il a $0^m,39$ de longueur et $0^m,42$ de largeur: il est formé de deux morceaux de glace sur lesquels on a collé des feuilles d'étain recouvertes de plusieurs couches de vernis. Le plateau inférieur est porté sur quatre pieds de verre comme un tabouret isolant; le plateau supérieur se manœuvre au moyen de deux autres tiges en verre.

Pour donner une idée de la puissance de l'instrument que je viens de décrire, je citerai une seule observation: si, prenant d'une main une lame de zinc et de l'autre une lame de platine, on vient toucher simultanément les deux plateaux du petit condensateur, la charge que l'on obtient est très-faible, et la divergence des feuilles d'or qui se produit après

la séparation des plateaux n'excède pas 7 à 8 degrés; mais si l'on commence par charger le grand condensateur avec le même couple zinc et platine et qu'on transmette ensuite la charge au condensateur de l'électroscope, les feuilles d'or sont vivement projetées contre les boules destinées à les décharger, et cependant ces boules sont placées dans mon appareil de telle manière, que les feuilles d'or ne peuvent les atteindre sans former entre elles un angle voisin de 90 degrés.

L'instrument dont j'ai indiqué plus haut les dimensions m'a servi à étudier des sources très-faibles, et j'ai trouvé sa puissance de condensation toujours très-suffisante; mais il est clair qu'il serait aisé d'accroître cette puissance si le besoin s'en faisait sentir, puisqu'elle dépend uniquement du rapport qui existe entre les surfaces des deux condensateurs : il suffirait d'augmenter les dimensions du grand condensateur ou, ce qui serait moins embarrassant, de réduire celles du petit.

On pourrait encore augmenter la charge de l'électroscope sans modifier l'appareil, en accumulant sur le petit condensateur plusieurs charges du grand, au lieu de se borner, comme je l'ai indiqué, à y condenser une seule de ces charges; mais alors les indications de l'instrument ne sont plus exemptes d'incertitudes, à moins qu'on ne prenne certaine précaution spéciale dont je vais parler plus loin.

Il est important de remarquer que l'électroscope à double condensation ne peut pas servir à l'étude de toutes les sources électriques indifféremment. Les sources d'électricité considérées sous le point de vue du développement d'électricité statique qu'elles peuvent fournir se divisent en deux classes très-distinctes : les unes, comme la pile voltaïque, développent instantanément, ou du moins dans un temps très-court, toute l'électricité qu'elles peuvent fournir aux conducteurs avec lesquels elles sont mises en rapport; la tension de l'électricité qu'elles développent est constante pour une source donnée, et par conséquent la quantité de

cette électricité est proportionnelle à la surface des conducteurs employés : les sources de la seconde classe, dont le type est la machine électrique, ne développent que graduellement l'électricité qu'elles sont susceptibles de fournir, et elles en développent dans un temps donné une quantité définie, à peu près indépendante de la grandeur superficielle des conducteurs qui la reçoivent, autant du moins que la tension n'est pas arrivée à son maximum; d'où il résulte qu'au-dessous de cette limite la tension varie tout à la fois avec le temps pendant lequel la source agit, et avec la surface des conducteurs. Cette distinction établie, il est bien clair, d'après ce qui a été dit précédemment, que l'électroscope à double condensation ne peut être employé avec avantage qu'autant qu'il s'agit d'étudier une source appartenant à la première classe; pour les sources de la seconde classe, son emploi serait le plus souvent très-désavantageux. S'il s'agissait, par exemple, d'apprécier l'électricité résultant du frottement d'un petit disque isolé de cuivre contre une étoffe de laine, il est bien clair qu'en faisant directement communiquer ce disque avec un électroscope à feuille d'or dépourvu de condensateur, on obtiendrait des signes d'électricité plus manifestes qu'en recourant à l'électroscope condensateur ordinaire, et l'emploi du double condensateur ferait disparaître presque complétement toute manifestation électrique.

Il me reste maintenant à signaler deux causes perturbatrices contre lesquelles il faut se mettre en garde lorsqu'on fait usage de l'électroscope à double condensateur. A vrai dire, ces causes d'erreur peuvent également affecter les indications de tous les électroscopes condensateurs et elles ont été aperçues depuis longtemps; mais il m'a paru indispensable de les étudier avec plus de soin qu'on ne l'avait fait, et je crois utile d'exposer ici avec quelques détails les résultats auxquels m'a conduit cette étude.

La première des causes perturbatrices dont je veux par-

ler, et la principale, consiste dans l'électrisation de la couche de vernis qui recouvre les plateaux des condensateurs; ce vernis peut être électrisé par des frottements accidentels, il peut l'être même dans certains cas par le frottement inévitable qui s'exerce entre les plateaux; mais quand les deux couches de vernis sont bien identiques, la charge d'électricité qui résulte de leur frottement mutuel est toujours très-faible, quand elle n'est pas nulle, comme nous le verrons tout à l'heure, et ne peut pas apporter de trouble dans les indications de l'instrument. Il n'en est pas de même des charges d'électricité que les plateaux peuvent acquérir accidentellement, par exemple lorsque, dans le cours d'une expérience, on les dépose par distraction sur un corps isolant, tel qu'une feuille de papier de soie, ou une étoffe de laine : en pareil cas le vernis peut s'électriser très-fortement, et ce qu'il est important de remarquer, c'est qu'en général on n'enlève pas l'électricité développée, en touchant avec la main la partie du plateau qui n'est pas vernie, bien que ce contact fasse cesser tous les signes électriques. Pour bien faire comprendre ce qui se passe dans cette circonstance, il est nécessaire d'entrer dans quelques détails.

Si l'on frotte *légèrement* contre une peau de chat la face vernie du plateau supérieur du petit condensateur, on pourra aisément constater qu'il s'est chargé, par suite de ce frottement, d'électricité résineuse; mais il suffira (si le frottement a été de très-courte durée, comme je le suppose) de toucher avec la main un point quelconque du plateau, verni ou non, pour enlever presque complétement l'électricité développée, comme si le vernis était conducteur. Les choses se passent tout autrement quand le frottement du vernis contre la peau de chat a été prolongé pendant un certain temps; alors on décharge encore en apparence le plateau frotté en le touchant avec la main. On peut après ce contact l'approcher de l'électroscope sans que les feuilles d'or divergent le moins du monde; mais si, après avoir placé

le plateau électrisé sur le plateau inférieur du condensateur, on établit une communication entre les deux plateaux et qu'ensuite on vienne à les séparer, on les trouve tous deux fortement électrisés. Il est facile de se rendre compte de ce qui se passe dans cette circonstance. Lorsque le frottement a été suffisamment prolongé, l'électricité pénètre dans l'intérieur de la couche de vernis et ne peut plus s'y mouvoir qu'avec une extrême lenteur, de sorte qu'on ne peut pas la faire écouler dans le sol en touchant le plateau avec la main. Mais ce contact produit un autre effet : il permet à l'électricité du vernis de réagir sur l'électricité naturelle du plateau de cuivre ; l'électricité résineuse de ce plateau est repoussée dans le sol, et l'électricité vitrée, attirée par l'électricité du vernis, dissimule complétement celle-ci, de telle sorte que le plateau paraît être à l'état naturel. Quand les deux plateaux ont été superposés et qu'une communication a été établie entre eux, il se produit un nouvel équilibre : le vernis électrisé résineusement, au lieu de prendre sur le seul plateau supérieur l'électricité vitrée qui est nécessaire pour dissimuler celle qu'il possède lui-même, la prend en partie sur un plateau, en partie sur l'autre ; alors quand on vient à séparer les deux plateaux (après avoir préalablement rompu la communication établie entre eux) il arrive que le plateau inférieur se trouve chargé d'une certaine quantité d'électricité vitrée, et que le plateau supérieur donne des signes d'électricité résineuse, parce que l'électricité adhérente au vernis n'est plus qu'incomplétement dissimulée.

J'admets que l'électricité qui résulte d'un frottement prolongé peut pénétrer à une certaine profondeur dans la couche de vernis. Ce fait de la pénétration me paraît résulter de l'observation que voici : si, après avoir frotté le plateau supérieur du petit condensateur contre une feuille de papier de soie, pendant assez longtemps pour donner au vernis une charge *adhérente* d'électricité vitrée, on touche le plateau pour faire passer cette électricité à l'état d'électricité dissi-

mulée, puis qu'on frotte *légèrement* la face vernie contre une peau de chat, on obtient une charge d'électricité résineuse dont on peut aisément constater la présence en présentant le plateau à l'électroscope; cependant, si on place l'un sur l'autre les deux plateaux du condensateur et qu'après les avoir mis en communication pendant un instant on les sépare de nouveau, comme je l'ai indiqué plus haut, on voit reparaître l'électricité vitrée sur le plateau supérieur; ainsi la même couche de vernis peut renfermer tout à la fois de l'électricité vitrée à l'état d'électricité dissimulée et de l'électricité résineuse libre. Il me paraît difficile d'expliquer ce fait sans admettre que les deux électricités de noms contraires résident à des profondeurs différentes.

D'après ce qui précède, on voit qu'avant de se servir de l'électroscope à double condensation il est indispensable de s'assurer que les vernis des plateaux ne possèdent pas une de ces charges d'électricité dissimulée dont il vient d'être question; pour cela il suffit de faire ce que j'appellerai une *manœuvre à blanc*, c'est-à-dire d'exécuter la série des opérations qui sont nécessaires pour charger l'électroscope, en remplaçant la source électrique par un conducteur dépourvu de force électromotrice. Si cette manœuvre amène la divergence des feuilles d'or, on peut en conclure que les vernis sont électrisés, et avant de faire servir l'instrument à aucune recherche il est indispensable de se débarrasser de l'électricité dont on a constaté la présence; pour cela il suffit de laisser les condensateurs en repos pendant un jour ou deux. Mais si l'on tient à opérer sur-le-champ, on peut encore faire disparaître l'électricité acquise, en projetant l'humidité de l'haleine sur les faces vernies des plateaux et en les faisant ensuite sécher.

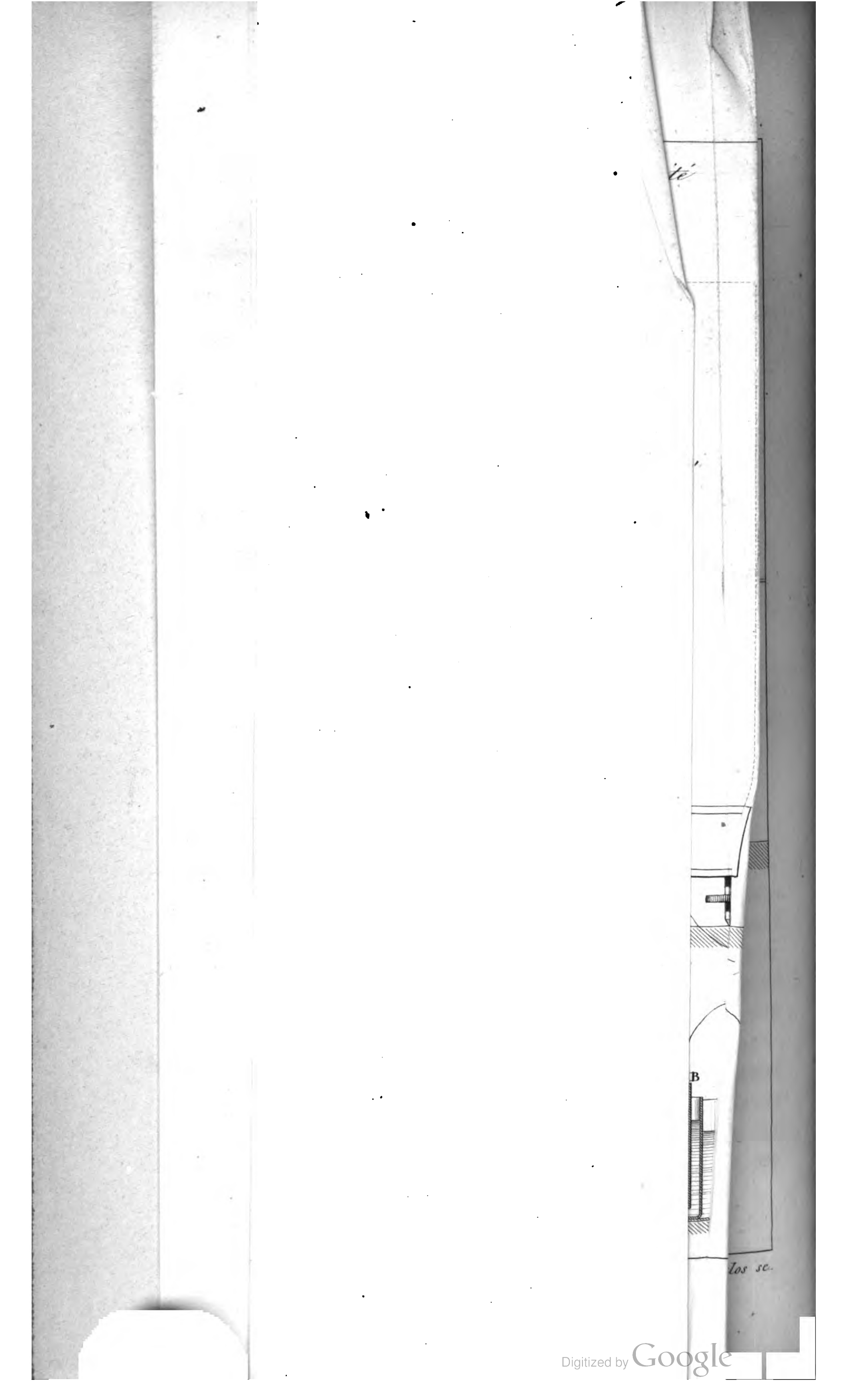
Quand on s'est assuré au moyen de la *manœuvre à blanc* que les vernis ne sont pas électrisés d'avance, on peut avec toute sécurité faire usage de l'électroscope à double condensateur, sans se préoccuper de l'électricité qui peut être dé-

veloppée dans le cours des manipulations par le frottement inévitable des faces vernies. En effet, si, après avoir constaté une première fois que la *manœuvre à blanc* ne donne pas de signes appréciables d'électricité, on répète vingt, trente fois de suite la même manœuvre; la dernière opération donne le même résultat que la première, pourvu qu'après chaque manœuvre on ait le soin de toucher les plateaux du petit condensateur de manière que l'électricité réunie sur l'électroscope provienne toujours d'une charge unique du grand condensateur : car si l'électricité qui résulte d'une *manœuvre à blanc* est inappréciable, elle n'est presque jamais rigoureusement nulle. On peut s'en convaincre en exécutant une série de manœuvres et en accumulant sur l'électroscope toutes les faibles charges qui résultent de chacune d'elles; on parvient presque toujours ainsi à obtenir des signes plus ou moins manifestes d'électricité. C'est pour cette raison qu'il convient, lorsqu'on applique à l'étude d'une source électrique l'électroscope à double condensateur, de se borner, comme je l'ai dit en commençant, à concentrer une seule charge du grand condensateur sur le petit, ce qui suffit pour obtenir une augmentation de tension très-considérable; cependant, si dans des circonstances particulières on avait besoin de recourir à l'accumulation des charges, on pourrait encore le faire, sans s'exposer à aucune erreur, en tenant compte de l'observation qui suit.

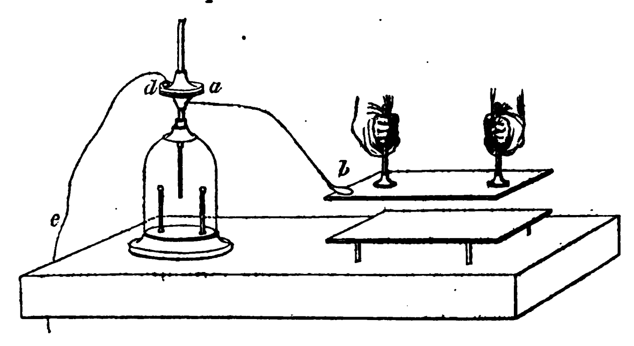
L'électricité que la manœuvre à blanc communique à chacun des plateaux ne change pas de signe d'une opération à l'autre, comme on pourrait le croire : elle est toujours d'une même espèce pour un appareil donné. J'ai employé pendant près de deux ans le même instrument, et pendant cet intervalle de temps j'ai déterminé un très-grand nombre de fois la nature de l'électricité provenant de la manœuvre; j'ai constamment trouvé que le plateau supérieur prenait l'électricité résineuse. Ce point établi, on voit qu'il est toujours possible d'éviter toute confusion entre

l'électricité résultant de la manœuvre et l'électricité provenant de la source qu'on étudie ; si l'on a constaté, par exemple, que la manœuvre électrise résineusement le plateau supérieur du grand condensateur, il suffit d'établir les communications de telle manière que la source transmette à ce même plateau de l'électricité vitrée ; si l'on parvient à obtenir des signes de cette dernière espèce d'électricité, il est bien clair que l'on sera en droit d'affirmer qu'ils proviennent de la source, quelque multipliées qu'aient été les manœuvres.

La seconde cause d'erreur que j'ai à signaler consiste dans le développement d'électricité qui peut résulter des actions chimiques exercées sur le métal qui forme les plateaux des condensateurs ; en général, on recommande de prévenir ce développement d'électricité en se servant de plateaux dorés, mais on peut obtenir des indications également sûres avec des plateaux formés d'un métal quelconque. On ne peut charger un condensateur qu'à la condition de mettre les deux plateaux qui le forment en communication directe ou indirecte avec les deux pôles de la source qui doit fournir l'électricité : souvent, à la vérité, on se borne à mettre l'un des plateaux en rapport avec l'un des pôles de la source ; mais, comme on met en même temps l'autre pôle de cette source et le second plateau du condensateur en communication avec le sol, il y a toujours en réalité un circuit fermé dans lequel se trouvent compris et la source et le condensateur. Cela posé, les actions exercées aux divers points de contact des conducteurs qui forment le circuit dont je viens de parler, sont les seules qui puissent concourir à la charge du condensateur ; il résulte de là que si l'on fixe aux plateaux d'un condensateur deux lames ou deux fils de platine, et qu'on se serve exclusivement de ces fils ou de ces lames pour mettre le condensateur en rapport avec les sources que l'on étudie, on aura exactement les mêmes résultats que si les plateaux étaient entièrement formés de platine, quel que puisse être le métal dont ils sont composés.


B

La figure représente l'appareil au moment où l'on fait passer la charge du grand condensateur sur le petit ; une tige *ab*, fixée à la douille du plateau inférieur du petit condensateur, sert à opérer cette transmission ; le fil métallique *ed*, qui porte à son extrémité *d* un petit disque de cuivre, est attaché par son autre extrémité à une tige métallique communiquant au sol : l'emploi de ce fil permet à l'observateur de se passer du concours d'un aide.



MÉMOIRE SUR LA PRODUCTION DU GAZ ACIDE CARBONIQUE PAR LE SOL, LES MATIÈRES ORGANIQUES ET LES ENGRAIS;

PAR M. B. CORENWINDER,
Membre de la Société des Sciences de Lille.

On sait depuis de Saussure que les substances organisées, humectées et exposées à l'air s'emparent de l'oxygène, l'absorbent en partie, et qu'il y a production d'eau avec leur hydrogène, et d'acide carbonique aux dépens de leur carbone.

Ainsi cet éminent observateur a remarqué que des feuilles humides, du terreau, de la sciure de bois, etc., produisent par leur altération à l'air une certaine quantité d'acide carbonique.

Il y a quelques années, je me proposai de répéter ces ob-

servations, et je disposai un appareil propre à me rendre compte de la quantité d'acide carbonique que produisent les matières organiques lorsqu'elles sont soumises à l'action de l'air atmosphérique.

Les résultats que j'ai obtenus m'ayant paru offrir un certain intérêt, j'ai pris la résolution de les faire connaître, en me bornant à mentionner ce qu'ils ont de plus saillant.

L'appareil dont je me suis servi dans ces recherches était composé (*voyez Pl. I*) :

1°. D'une boule de Liebig A, contenant de la potasse en dissolution concentrée : cette potasse était destinée à retenir l'acide carbonique de l'atmosphère;

2°. D'une éprouvette B, contenant de l'eau de baryte, pour témoigner que l'acide carbonique de l'air était retenu par la potasse de la boule A;

3°. D'une grande cloche C, sous laquelle je plaçais les matières à observer;

4°. D'une éprouvette D, contenant de l'eau de baryte destinée à absorber l'acide carbonique produit dans la cloche C;

5°. D'une deuxième éprouvette E, pour s'assurer que tout le gaz acide carbonique produit est obtenu par l'éprouvette D;

6°. Enfin d'un grand aspirateur de 50 litres environ, destiné à faire passer de l'air pur à travers tout le système qui vient d'être décrit, avec une vitesse régulière et constante.

Il n'est pas nécessaire d'entrer dans de plus grands détails sur les soins à donner au montage et dans la marche de cet appareil. Il me suffira de dire que toutes les précautions ont été prises pour éviter les erreurs.

La cloche C, dont les bords inférieurs avaient été usés, était placée sur une plaque de verre dépolie, et on lutait la base de la cloche avec du mastic de vitrier.

On s'est assuré plusieurs fois que l'appareil seul mis en

train pendant un temps assez long ne donnait pas la moindre trace d'acide carbonique.

Expériences sur les sols.

Première épreuve. — Le 12 juin 1851, je plaçai sous la cloche de mon appareil un pot à fleurs dans lequel je mis de la terre de jardin. Cette terre était peu argileuse et n'avait pas été fumée depuis longtemps. Elle présentait la composition suivante :

Eau................	31,90
Matières organiques...	13,70
Matières minérales....	54,40
	100,00

La surface supérieure de la terre mise en expérience était de 50 centimètres carrés et la hauteur de la couche de 8 centimètres environ.

Avant de mettre de l'eau de baryte dans l'éprouvette récipient D, je fis fonctionner l'aspirateur pendant fort longtemps, afin d'enlever tout l'acide carbonique qui pouvait se trouver dans l'air de la cloche et dans la terre même du pot.

Je mis ensuite la dissolution limpide d'eau de baryte dans cette éprouvette, et je réglai le robinet de l'aspirateur pour avoir un écoulement lent et régulier (1).

Après un certain temps, le liquide barytique blanchit, se troubla, et au bout de vingt-quatre heures, quand je cessai l'opération, un dépôt considérable de carbonate de baryte s'était produit dans l'éprouvette récipient. Je le jetai rapidement sur un petit filtre taré, je le lavai à l'eau bouillante et le desséchai avec soin. J'obtins ainsi $0^{gr},22$ de carbonate de baryte, ce qui représente environ $0^{gr},05$ d'acide cabonique ou 25 centimètres cubes.

(1) La vitesse de l'écoulement fut réglée une fois pour toutes à 80 litres en vingt-quatre heures.

Pour fixer les idées, on peut calculer qu'une couche de 1 hectare de terre, semblable à celle mise en expérience, et d'une épaisseur de 8 centimètres, fournit en vingt-quatre heures la quantité de 500 hectolitres d'acide carbonique.

Deuxième expérience. — Le 1er juillet 1851, je plaçai sous ma cloche un pot de même surface que le précédent, contenant de la terre plus argileuse. Le dépôt de carbonate de baryte en vingt-quatre heures fut de $0^{gr},13$, ce qui représente 14 $\frac{6}{10}$ centimètres cubes d'acide carbonique, ou environ 300 hectolitres pour 1 hectare.

Troisième expérience. — Le lendemain je remuai la terre du pot avec un couteau, de manière à imiter jusqu'à un certain point l'effet des labours et renouveler les surfaces. J'obtins en vingt-quatre heures $0^{gr},17$ de carbonate de baryte, ce qui représente 19 $\frac{3}{10}$ centimètres cubes d'acide carbonique, ou 400 hectolitres environ par hectare.

Il est bon d'ajouter que je me suis assuré qu'en continuant ces expériences pendant quelques jours, la quantité de carbonate de baryte éprouvait peu de variation, de telle sorte qu'on peut conclure que l'acide carbonique obtenu dépendait totalement de l'altération à l'air des matières organiques contenues dans les sols soumis à l'observation.

Quatrième expérience. — J'ai fait tout récemment (10 juillet) une nouvelle expérience sur de la terre cultivée, prise à la surface d'un champ de betteraves succédant à une récolte de blé.

Pour opérer avec une certaine rigueur, j'enlevai à la surface du champ, et dans divers endroits, une grande quantité de terre qui fut mélangée convenablement, puis j'en pris une moyenne que je plaçai dans un pot à fleur, et je tassai légèrement.

La surface de la terre mise en expérience était de 63 $\frac{6}{10}$ centimètres carrés, et sa hauteur de 8 à 9 centimètres. Elle avait la composition suivante :

Eau..............	12,50
Matières organiques.	4,80
Argile, etc.........	82,70
	100,00

Le champ où elle avait été recueillie n'avait pas été chaulé depuis sept ans. Il avait reçu du fumier de ferme avant l'hiver et des tourteaux de colza en mars, dans la proportion de 3,300 kilogrammes à l'hectare. Cette terre était argileuse, ne contenait pas de carbonate de chaux, mais elle avait été bien ameublie par des labours multipliés.

Le tourteau qu'on avait répandu à la surface du sol et hersé était dans un état d'altération avancé et couvert de moisissures.

Le pot ayant été placé sous la cloche de l'appareil, je fis d'abord marcher l'aspirateur, sans recueillir le gaz pendant un temps assez long.

L'expérience dura quatre jours.

Le premier jour, j'obtins en douze heures un dépôt de carbonate de baryte qui, lavé à l'eau bouillante et séché, pesait.	$0^{gr},505$
Le deuxième jour, le dépôt fut de.................	$0^{gr},470$
Le troisième jour, il fut de.......................	$0^{gr},450$
Enfin, le quatrième jour, il fut de.................	$0^{gr},400$
Soit en moyenne en douze heures.......	$0^{gr},450$
Ou en vingt-quatre heures.............	$0^{gr},912$

Pendant les trois premiers jours, la température varia de 20 à 25 degrés. Le dernier jour elle s'éleva à midi jusqu'à 30 ou 35 degrés.

On remarquera que le carbonate barytique décrut assez régulièrement d'un jour au suivant. Il faut attribuer cette circonstance à la diminution d'humidité de la matière mise en expérience, et peut-être à d'autres causes qu'il est bien difficile d'apprécier.

Quant à la température, que j'ai examinée avec soin, elle n'exerce pas d'action visible sur ce phénomène dans des

limites aussi faibles, ou plutôt son influence est probablement neutralisée en partie par le desséchement de la terre et de la matière organique en décomposition.

Quoi qu'il en soit, on peut conclure du chiffre obtenu, qu'en vingt-quatre heures la terre contenue dans le pot mis en expérience a fourni $0^{gr},202$ d'acide carbonique, ou environ 100 centimètres cubes, ce qui équivaut à $15^{lit},70$ par mètre carré ou 1,570 hectolitres par hectare.

On remarquera que dans l'expérience n° 1 la terre contenait beaucoup plus de matières organiques que celle de l'expérience n° 4, et cependant que la dernière a fourni une quantité d'acide carbonique plus considérable. Il en résulte que la production de ce fluide élastique, dans ces circonstances, dépend de la facilité avec laquelle l'agent fertilisant est susceptible de s'altérer. Dans le premier cas, la terre contenait de l'humus qui se décompose avec lenteur; dans le second, elle était fertilisée par des tourteaux dont les effets sont beaucoup plus actifs, mais ont moins de durée.

Sans attacher aux chiffres trouvés par ces analyses une signification trop absolue, ils démontrent néanmoins combien est considérable la quantité d'acide carbonique produite dans un champ cultivé et bien fumé, et prouvent, il me semble, d'une manière irrécusable, que la masse de ce fluide élastique qui s'exhale de la terre doit être assimilée directement par les feuilles des végétaux.

On ne concevrait pas autrement pourquoi la quantité d'acide carbonique trouvée dans l'air est si peu considérable.

On verra du reste, par les expériences suivantes, que les engrais en putréfaction fournissent des volumes d'acide carbonique tout à fait inattendus.

On a dû remarquer dans la troisième expérience que j'ai obtenu un dégagement plus abondant de gaz carbonique, en remuant le sol pour renouveler les surfaces et imiter,

jusqu'à un certain point, l'effet des labours, des binages et des sarclages profonds. Il est évident que par cette opération on soumet à l'action comburante de l'oxygène de l'air de nouvelles molécules de matières organiques, préservées jusqu'alors par le tassement du sol. Il y a bien longtemps qu'on suit cette pratique en Angleterre.

« Je n'obtiens jamais de meilleure récolte en turneps, » dit lord Leicester, qu'en remuant profondément le sol » entre les lignes. » Moi-même j'ai pu apprécier les bons résultats obtenus par cette opération.

On attribuait exclusivement les effets des labours et des binages profonds à la destruction des mauvaises herbes, à l'ameublissement du sol, qui permet à l'air d'arriver jusqu'aux racines, et à la désagrégation des argiles qui met en liberté les alcalis nécessaires à la végétation. Je ne nie pas certainement que tous ces effets réunis des défoncements et des binages ne soient de la plus grande efficacité, mais je pense aussi qu'il faut attribuer pour une bonne part l'utile influence de ces opérations mécaniques à la production plus abondante d'acide carbonique qu'elles occasionnent dans les sols cultivés.

Expériences sur les engrais.

Cinquième expérience. — Le 1er août 1851, je plaçai sous ma cloche le même pot employé dans les premiers essais précédents, après y avoir mis de la bouse de vache fraîche.

L'opération marcha pendant vingt-quatre heures, température 20 degrés. Il est inutile de répéter que j'avais pris le soin, avant de recueillir l'acide carbonique produit, de faire marcher l'aspirateur pendant quelques heures pour balayer l'air et l'acide carbonique contenus dans la cloche et dans l'engrais.

Le poids du carbonate de baryte obtenu fut de 0gr,545 en vingt-quatre heures, ce qui représente 62 centimètres

cubes d'acide carbonique pour une surface de 50 centimètres carrés et une hauteur de 8 centimètres, ou 12 $\frac{4}{10}$ litres par mètre carré, ou enfin 1,240 hectolitres pour 1 hectare, en supposant toutes les conditions semblables.

Le lendemain, le poids de carbonate de baryte obtenu fut de $0^{gr},525$, résultat peu différent de celui de la veille.

Enfin, ayant conservé de la bouse de vache pendant quatre jours et l'ayant soumise à la même expérience, j'obtins en vingt-quatre heures $1^{gr},120$ de carbonate barytique (température 23 à 25 degrés), ce qui équivaut à 126 centimètres cubes d'acide carbonique, la surface du pot employé étant de 63 $\frac{6}{10}$ centimètres carrés, et la hauteur de l'engrais de 8 centimètres environ.

On peut calculer de là qu'une couche de bouse de vache dans le même état d'altération, ayant 1 mètre carré de surface et 8 centimètres d'épaisseur, fournirait en vingt-quatre heures $19^{lit},8$ ou (nombre rond) 20 litres d'acide carbonique, et que 1 hectare, conséquemment, en produirait 2,000 hectolitres.

Sixième expérience. — J'opérai ensuite avec du fumier de ferme, et j'obtins en vingt-quatre $0^{gr},525$ de carbonate barytique, ce qui équivaut à environ 1,200 hectolitres d'acide carbonique pour une surface de 1 hectare supposé dans les mêmes conditions de tassement, de température et de composition chimique que dans mon expérience.

Septième expérience. — Enfin le 10 août (température 20 degrés), je fis quelques essais avec du crottin de cheval frais; j'obtins le premier jour, en vingt-quatre heures, une quantité d'acide carbonique équivalente à environ 5 litres pour une couche de 1 mètre carré de superficie et 8 centimètres de hauteur, ce qui représente 500 hectolitres à l'hectare. Cet engrais récent n'en fournit donc qu'une quantité modérée. Ne doutant pas que la production de ce gaz ne devînt plus considérable à mesure que l'engrais entre en fermentation, j'abandonnai pendant quatre jours le

crottin de cheval sous une cloche. Il commençait alors à s'échauffer et à répandre une mauvaise odeur ; je le soumis à l'observation.

Au bout de quelques heures, la production d'acide carbonique devint si abondante, que la baryte de l'éprouvette récipient fut saturée. Je ne pus faire durer mon expérience que pendant six heures, et j'obtins 0^{gr},975 de carbonate de baryte, ce qui représente 440 centimètres cubes d'acide carbonique en vingt-quatre heures pour une surface de 50 centimètres carrés. Cette quantité équivaut à 88 litres par mètre carré, ou enfin à l'énorme proportion de 8,800 hectolitres par hectare.

Expériences sur diverses matières organiques.

Pour compléter ces recherches, je fis des essais avec un certain nombre de matières organiques de différentes espèces, telles que du coton, du lin écru et filé, du guano, du sucre et même du charbon de bois.

Le sucre sec et pur, ainsi que le charbon de bois humide ne produisirent pas d'acide carbonique. Le guano imbibé d'eau n'en fournit qu'une quantité assez faible, ce qui s'explique par sa composition chimique et la nature de ses éléments.

Huitième expérience. — Le lin filé et écru, trempé dans l'eau et tordu légèrement, produisit une quantité d'acide carbonique considérable. Un écheveau de 50 grammes mis sous la cloche de l'appareil fournit le premier jour, en vingt-quatre heures (la température étant de 25 à 30 degrés), 4 grammes de carbonate barytique, ce qui représente environ 9 litres d'acide carbonique pour 1 kilogramme de ce fil.

Après avoir séjourné quelques jours dans la cloche, ce même écheveau de lin me donna, en vingt-quatre heures, un dépôt de carbonate de baryte pesant 4^{gr},272. Ce qui

équivaut pour 1 kilogramme à environ 11 litres d'acide carbonique.

D'après les essais qui précèdent, on voit que la quantité d'acide carbonique fournie aux végétaux par l'altération des matières organiques à la surface du sol est plus considérable qu'on ne l'a supposé jusqu'à ce jour. On admet assez généralement que l'acide carbonique nécessaire à la végétation est dû, en presque totalité, à la respiration des animaux, et l'on a établi entre les deux règnes une pondération, une solidarité trop absolue peut-être, si l'on envisage attentivement la grande quantité de carbone qui se fixe tous les ans dans la masse de végétaux qui recouvre les sols cultivés, et comparativement la quantité relativement très-faible d'acide carbonique fournie par la respiration animale.

Mes expériences sont destinées, il me semble, à démontrer que si l'on doit prendre en considération la source d'acide carbonique qui émane de la respiration animale, de la combustion accidentelle des foyers et des volcans, il est plus conforme à la nature des choses d'attribuer à la production du gaz carbonique à la surface du sol la plus grande part dans l'alimentation des végétaux.

Il est rationnel d'admettre, d'après ce qui précède, que les végétaux sont placés à la surface de la terre dans un océan chargé de gaz carbonique se renouvelant sans cesse, et d'autant plus abondant que la température est plus élevée, le sol plus humide, circonstances qui activent la décomposition des engrais. Les analyses si précises de M. Boussingault, de l'air confiné dans le sol, justifient cette manière de voir, et je n'ai du reste pas d'autre prétention que de confirmer par mes expériences les vues si judicieuses de cet illustre observateur.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur un nouveau mode de formation de l'Hydrure de Benzoyle et sur la constitution des Aldéhydes; par M. H. Kolbe (1).

Lorsqu'on chauffe doucement dans une cornue tubulée du cyanure de benzoyle cristallisé et pur avec de l'acide chlorhydrique, et qu'on ajoute du zinc métallique, le dégagement de gaz hydrogène cesse bientôt, surtout si l'on a soin d'agiter le mélange pour mettre le cyanure fondu en contact avec le métal.

A mesure qu'on ajoute du zinc, on voit le cyanure se colorer en jaune, et l'on perçoit en même temps l'odeur de l'acide prussique, à laquelle succède bientôt celle de l'essence d'amandes amères elle-même. Il est nécessaire d'ajouter successivement une quantité de zinc assez considérable pour opérer cette réduction du cyanure de benzoyle en hydrure et en acide prussique.

Vers la fin de l'opération, le métal se recouvre d'une masse onctueuse d'un jaune sale. On sépare la solution de chlorure de zinc et on traite la matière qui reste avec le métal par de la potasse chaude. On obtient ainsi des gouttes oléagineuses, d'un jaune rougeâtre et qui répandent l'odeur de l'essence d'amandes amères. Lorsqu'on soumet le tout à la distillation, il passe d'abord de l'essence d'amandes amères avec de l'eau, et plus tard un liquide laiteux qui renferme de la benzoïne.

On s'est assuré que l'hydrure de benzoyle ainsi obtenu

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome XCVIII (nouvelle série, tome XXII, page 344, juin 1856).

possède exactement les propriétés et la composition que la théorie lui assigne.

La plus grande partie de la benzoïne était restée à l'état insoluble dans le liquide alcalin et trouble qui forme le résidu de la distillation. On a filtré ce liquide et on a traité le dépôt par l'acide chlorhydrique, qui a laissé un résidu de benzoïne impure. Cette substance a été purifiée par cristallisation dans l'alcool.

J'ai constaté que la transformation du cyanure de benzoyle en hydrure s'accomplit aussi, quoique lentement, sous l'influence du mercure et de l'acide chlorhydrique.

On peut conclure de ces expériences que l'hydrure et le cyanure de benzoyle offrent réellement les relations de composition que MM. Liebig et Wöhler ont indiquées autrefois, en développant leur célèbre théorie du benzoyle, et qui ont été confirmées depuis par les travaux de M. Gerhardt. Les formules suivantes expriment ces relations de composition :

Chlorure de benzoyle...	$(C^{12}H^{5})\,C^{2}O^{2}$, Cl ;
Cyanure de benzoyle...	$(C^{12}H^{5})\,C^{2}O^{2}$, Cy ;
Hydrure de benzoyle...	$(C^{12}H^{5})$, $C^{2}O^{2}$, H ;
Acide benzoïque.......	HO, $(C^{12}H^{5})\,C^{2}O^{2}$, O.

Sur le dosage de l'Acide phosphorique ; par M. Reissig (1).

M. Reynoso a fait, comme on sait, l'observation intéressante que l'acide phosphorique tribasique des phosphates dissous dans l'acide nitrique est précipité complétement de cette solution acide par l'acide métastannique.

Sur ce fait il a fondé une bonne méthode pour le dosage de l'acide phosphorique. Elle consiste à ajouter à la solution nitrique une quantité connue d'étain pur, à séparer et à calciner la combinaison stannique qui se forme par suite de la dissolution de l'étain. En retranchant du poids de cette

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCVIII, page 339 (nouvelle série, tome XXII, juin 1856).

combinaison celui de l'acide métastannique qu'elle renferme et qu'on peut calculer, on obtient le poids de l'acide phosphorique.

L'impureté presque constante de l'étain du commerce est un des inconvénients qu'offre cette méthode. En outre, elle est rendue inapplicable par la présence de certains chlorures et de toutes les substances capables de réduire l'acide métastannique, et de faire entrer l'étain en dissolution. Pour éviter ces causes d'erreur, il paraît convenable de doser l'acide phosphorique après l'avoir séparé de la combinaison qu'il forme avec l'acide métastannique.

On atteint ce but de la manière suivante :

La substance dans laquelle on veut doser l'acide phosphorique est dissoute dans l'acide nitrique. A cette solution on ajoute un poids connu d'étain, on chauffe pendant cinq à six heures, jusqu'à ce que la liqueur se soit éclaircie. On lave le dépôt par décantation en faisant passer les eaux de lavage à travers un filtre. On l'introduit ensuite dans une capsule de platine, où on le fait digérer pendant quelque temps avec de la potasse concentrée; il se forme du phosphate et du métastannate qui se dissolvent facilement dans l'eau chaude, surtout si on a eu soin de ne pas ajouter un grand excès de potasse. On dissout de la même manière, en l'humectant avec de la potasse, la petite quantité du précipité recueilli sur le filtre. On introduit les solutions dans un grand ballon taré, on les étend de manière à obtenir environ 1,000 grammes de liquide et on les sature par l'hydrogène sulfuré. Après y avoir ajouté une petite quantité de sulfhydrate d'ammoniaque sulfuré, on sursature légèrement la liqueur par de l'acide acétique, on agite, on pèse et on laisse reposer pendant douze à seize heures. Le précipité s'étant déposé, la partie claire de la liqueur est filtrée et évaporée; on y dose l'acide phosphorique par les procédés connus, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Le ballon contenant le reste du liquide

et le précipité est pesé de nouveau. On trouve ainsi le poids du liquide dont on a dosé l'acide phosphorique. Pour trouver la quantité d'acide phosphorique contenu dans le liquide restant, il suffirait d'une simple proportion si on connaissait le poids exact de ce liquide. Pour le trouver, il suffit de défalquer du poids total de ce qui reste dans le ballon, le poids du précipité qu'il renferme, et qu'on détermine directement, après l'avoir recueilli sur un filtre et séché. Quand le volume du liquide est considérable, on peut se borner à calculer le poids du précipité de sulfure d'étain, d'après le poids de l'étain employé.

Sur l'Acide tolurique; par M. C. Kraut (1).

L'acide toluique, $C^{16}H^{8}O^{4}$, éprouve dans l'organisme une transformation analogue à celle qui convertit l'acide benzoïque en acide hippurique. Pour étudier cette transformation on a pris intérieurement l'acide toluique en doses de plusieurs grammes, sans éprouver aucune incommodité. L'urine rendue avait une forte réaction acide. Elle a été évaporée en consistance sirupeuse, épuisée par l'alcool, et la solution alcoolique, additionnée d'acide oxalique, a été évaporée de nouveau; le résidu a été épuisé par l'alcool éthéré. Après l'évaporation de l'éther, on a obtenu un acide cristallisé, coloré en jaune et renfermant un peu d'acide oxalique. Pour purifier cet acide, on l'a fait bouillir avec du carbonate de chaux, on a fait cristalliser plusieurs fois le sel calcaire, et on l'a décomposé par l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement de la solution chaude l'acide tolurique a cristallisé. En le faisant recristalliser dans l'eau bouillante, on l'a obtenu en lamelles incolores.

Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool bouil-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCVIII, page 360 (nouvelle série, tome XXII, juin 1856).

lant. Très-soluble dans l'eau chaude, il ne se dissout que fort peu dans l'éther pur. Par l'évaporation spontanée, la solution alcoolique donne des tables rhomboïdales.

L'acide tolurique est complétement inodore. Il fond entre 160 et 165 degrés, et se décompose à une température plus élevée en émettant des vapeurs aromatiques. Il renferme $C^{20}H^{11}AzO^{6}$. Il se dissout facilement dans les alcalis et dans l'ammoniaque, et décompose à l'ébullition les carbonates. Le tolurate de chaux forme des lamelles striées, longues de 2 millimètres, d'une consistance molle et douées d'un éclat nacré. Ce sel renferme $C^{20}H^{10}CaAzO^{6} + 3HO$. Le sel de baryte paraît renfermer $C^{20}H^{10}BaAzO^{6} + 5HO$. Le tolurate d'argent, insoluble dans l'eau froide, se dissout facilement dans l'eau bouillante, et cristallise par le refroidissement. Il renferme $C^{20}H^{10}AgAzO^{6}$.

L'acide tolurique se dissout sans altération dans l'acide chlorhydrique froid. Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps cette solution, il se dédouble en acide toluique et en glycocolle :

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Ac. toluique.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}} - 2HO = \underbrace{C^{20}H^{11}AzO^{6}}_{\text{Ac. tolurique.}}.$$

Cette équation exprime en même temps la réaction qui se passe dans l'organisme lorsque l'acide toluique ingéré se transforme en acide tolurique.

Sur l'Ozone et sur son action sur certains champignons; par M. Schonbein (1).

On sait que certains champignons se colorent en bleu au contact de l'air, lorsqu'on les décapite. M. Schönbein attribue cet effet à l'action de l'ozone. Ayant examiné divers champignons, principalement le *Boletus luridus* et l'*Agari-*

(1) *Philosophical Magazine*, tome XI, page 147; *Journal für praktische Chemie*, tome LXVII, page 496.



cus sanguineus, il a constaté que leur solution alcoolique renferme une matière incolore qui est colorée en bleu par l'ozone, comme la teinture de gaïac, et que, d'un autre côté, le suc exprimé de ces champignons renferme une matière organique qui possède la propriété de transformer l'oxygène en ozone. La solution alcoolique des champignons ne se colore pas en bleu au contact de l'air, mais la coloration se manifeste immédiatement lorsqu'on y ajoute le suc. Celui-ci cède aussi son ozone à la teinture de gaïac et à beaucoup de substances inorganiques et s'ozonise de nouveau lorsqu'on l'agite avec de l'air. Lorsqu'on ajoute à de la teinture de gaïac bleuie par le suc de l'*Agaricus sanguineus*, la matière résineuse du *Boletus luridus*, celle-ci enlève l'ozone à la *teinture de gaïac*.

Lorsqu'on le chauffe, le suc de ces champignons perd la propriété qu'il possède de bleuir la teinture de gaïac et de transformer l'oxygène en ozone.

Sur l'Hyposulfate de cuivre et d'ammoniaque; par M. E. Schweizer (1).

D'après M. Heeren, l'hyposulfate de cuivre et d'ammoniaque se forme facilement lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à de l'hyposulfate de cuivre, jusqu'à ce que le précipité d'abord formé se soit redissous. Comme la combinaison ammoniacale est peu soluble dans l'eau, elle se sépare bientôt en cristaux.

On peut aussi obtenir ce sel par double décomposition en mélangeant des solutions tièdes de sulfate de cuivre ammoniacal et d'hyposulfate de baryte. La solution filtrée dépose, en se refroidissant, une grande partie du sel double. On en obtient une nouvelle portion en reprenant par l'eau chaude et ammoniacale le dépôt qui était resté sur le

(1) *Journal für praktische Chemie*, tome LXVII, page 430.

filtre. On le purifie en le dissolvant de nouveau dans l'eau chaude ammoniacale.

L'hyposulfate de cuivre ammoniacal cristallise en prismes déliés, à face terminale oblique, et présente une teinte bleue-violette magnifique. Il est inaltérable à l'air. Il se dissout difficilement dans l'eau froide, assez bien dans l'eau à 40 degrés. Une grande quantité d'eau froide le décompose, en l'absence de l'ammoniaque, en produisant un précipité bleuâtre. La solution aqueuse se décompose à l'ébullition en laissant précipiter de l'oxyde de cuivre, renfermant une trace d'hyposulfate basique. L'acide chlorhydrique décolore la solution et y fait naître un précipité verdâtre qui constitue un oxychlorure de cuivre.

L'hyposulfate de cuivre ammoniacal renferme, comme M. Heeren l'a déjà établi, $2\,AzH^3$, $Cu\,O$, S^2O^5. Il se rapproche par sa composition des sels suivants :

$2\,AzH^3, Cu\,O, AzO^5$;
$2\,AzH^3, Cu\,O, Br\,O^6$;
$2\,AzH^3, Cu\,O, S\,O^3 + 3\,Aq$;
$2\,AzH^3, Cu\,O, S\,O^3 + Aq$;
$2\,AzH^3, Cu\,Cl + Aq$;
$2\,AzH^3, Cu\,I + Aq$.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la Théorie de l'expérience de Leidenfrost; par M. Buff (1).

Trois théories ont été proposées pour expliquer les phénomènes remarquables qui ont lieu lorsqu'un corps liquide est projeté sur une surface chaude.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVII, p. 1, année 1851.

1°. On a supposé que le liquide était séparé de la paroi solide échauffée par une couche de vapeur élastique qui le soutenait. M. Person s'est particulièrement attaché à justifier par l'expérience cette manière de voir.

2°. On a admis l'existence d'une force répulsive particulière, s'exerçant entre la paroi échauffée et le liquide. Cette opinion paraît être celle de M. Boutigny.

3°. On a considéré les phénomènes comme résultant simplement d'un grand changement dans la grandeur des forces capillaires; la paroi échauffée n'étant pas mouillée par le liquide, le contact de ces deux corps ne serait pas intime, et par suite la communication de la chaleur se ferait difficilement de l'un à l'autre.

Les deux premières hypothèses exigent qu'il y ait un intervalle sensible entre le liquide et la paroi échauffée; la troisième permet qu'il y ait contact au moins en certains points. M. Buff s'est proposé de démontrer que, contrairement à l'assertion de plusieurs physiciens, ce contact avait lieu réellement. A cet effet, il a exécuté l'expérience suivante. Dans une capsule d'argent, échauffée par une lampe à esprit-de-vin, il a versé de l'eau distillée chaude, qui a pris immédiatement l'état sphéroïdal; il a plongé dans l'eau un fil de cuivre communiquant avec une extrémité d'un galvanomètre, et il a mis l'autre extrémité du même galvanomètre en rapport avec la capsule d'argent. Aucun courant n'a été sensible tant que la masse d'eau a été peu considérable; mais, lorsqu'on a versé dans la capsule 300 grammes d'eau, de manière à rendre le contact plus intime, sans modifier toutefois l'état sphéroïdal, la déviation de l'aiguille du galvanomètre a indiqué le passage d'un courant dû au contact de l'eau avec le cuivre et l'argent. Lorsque l'eau a été rendue conductrice, par l'addition d'une goutte d'acide sulfurique, il a suffi d'en verser 150 grammes pour déterminer la production d'un courant. Enfin, lorsqu'on a introduit dans le circuit quatre éléments

de Bunsen, il a suffi d'une goutte de 15 à 20 millimètres de diamètre pour transmettre le courant.

M. Buff conclut de ces expériences qu'un liquide conducteur, qui a pris l'état sphéroïdal sur une plaque échauffée, n'arrête pas entièrement le passage de l'électricité. Le passage de l'électricité paraît d'autant plus difficile, et en conséquence le nombre des points de contact paraît d'autant moindre, que la goutte est plus petite, que la température de la plaque est plus élevée.

M. Buff a encore remarqué que, lorsqu'on produit l'état sphéroïdal en projetant un liquide volatil sur un liquide fixe plus échauffé, par exemple de l'eau sur de l'huile, la surface du liquide inférieur présente une dépression tout à fait semblable à celle qui s'observe lorsqu'un solide flotte à la surface d'un liquide qui ne le mouille pas.

Quelques physiciens ont vu directement un intervalle sensible entre le liquide à l'état sphéroïdal et la paroi chaude qui le soutient. M. Buff fait remarquer que ces physiciens ont observé de très-petites masses de liquide. Dans ce cas, la goutte peut être soulevée pour un instant par les vapeurs qui se forment au-dessous, puis elle retombe par son poids, et comme ces alternatives se répètent fréquemment, il en résulte qu'on peut voir la flamme d'une bougie, ou tout autre objet semblable, comme s'il y avait constamment un intervalle sensible entre le liquide et le solide.

Mémoire sur la dissolution du Chlore dans l'eau; par M. Roscoe (1).

M. Roscoe s'est proposé d'examiner si le chlore en se dissolvant dans l'eau suivait exactement la loi de Dalton aux températures voisines de celles où il se combine avec l'eau pour former un hydrate solide. A cet effet, il a soumis à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCV, page 357; septembre 1855.

l'action dissolvante de l'eau des mélanges, en volumes égaux, de chlore et d'hydrogène obtenus par l'électrolyse de l'acide chlorhydrique concentré (1). Il a dosé le chlore dissous et il a comparé la proportion indiquée par ce dosage à la proportion qu'aurait indiquée un calcul fondé sur la loi de Dalton et le coefficient d'absorption déterminé par M. Schoenefeld. L'expérience a donné aux températures ordinaires de 14 à 25 degrés des nombres toujours plus grands que les nombres théoriques. M. Roscoe s'est d'ailleurs assuré qu'il ne se formait dans les expériences ni acide chlorhydrique, ni composé oxygéné de chlore. Il a expérimenté aussi sur des mélanges de chlore et d'acide carbonique depuis la température de 13 degrés jusqu'à celle de 38 degrés, et a trouvé également que la proportion de chlore dissoute était constamment plus forte que la proportion indiquée par la théorie.

Ainsi, au moins jusqu'à la température de 38 degrés, le chlore s'écarte notablement de la loi de Dalton.

Il est essentiel que le chlore soit entièrement soustrait à l'action de la lumière pendant sa préparation et pendant les expériences.

---

(1) M. Roscoe s'est assuré directement que ces mélanges sont réellement formés de chlore et d'hydrogène, en volumes égaux sans aucune impureté appréciable.

Observations météorologiques faites à l'Observatoire impérial de Paris. — JUIN 1856.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai.			MIDI. Temps vrai.			3 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			6 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			9 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			MINUIT. Temps vrai.			THERMOM.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Maxima.	Minima.		
1	753,10	15,1	14,9	753,17	17,9	17,2	752,30	18,1	18,7	752,67	17,1	17,4	752,61	14,5	14,9	752,86	14,0	*14,2	18,6	4,7	Nuageux	S. as. fort.
2	753,35	15,9	15,8	753,27	21,5	20,8	753,30	21,7	20,9	753,57	21,4	19,9	754,32	18,3	18,0	755,14	15,7	15,7	22,9	12,2	Très-nuageux	O.N O. faib
3	756,31	23,9	22,9	756,56	26,5	26,0	756,24	25,1	23,9	756,18	24,7	24,0	757,19	20,9	*21,1	757,35	19,1	19,1	27,7	15,2	Beau; vapeurs abond.	S. faible.
4	758,82	23,7	22,9	759,09	25,1	*24,5	758,77	24,1	24,4	758,48	23,1	23,4	758,92	19,7	19,9	758,54	17,3	17,8	26,6	17,3	Tr.nuag.; gout de pluie	S O. faible.
5	755,87	14,7	*14,8	755,55	14,5	*14,1	754,81	14,3	*14,8	754,74	12,4	*12,1	755,43	11,3	*10,9	755,67	10,6	*10,5	(A)	(B)	Couvert; pluie	N.N.O. fort
6	759,47	12,7	12,8	760,80	13,2	13,3	762,13	13,7	13,8	763,28	13,5	13,7	764,88	11,2	11,2	765,27	9,6	9,9	13,8	9,7	Nuageux	N.N.O. fort
7	765,94	15,0	»	765,66	16,2	16,4	765,00	17,9	18,2	764,95	17,3	15,7	765,46	15,3	»	765,16	12,7	»	18,0	7.4	Nuageux	N.O. faible
8	[1]765,33	17,3	»	764,87	19,4	»	764,06	20,1	»	763,57	19,1	»	763,72	16,2	16,8	763,76	18,8	14,4	20,5	9,4	Très-nuageux; soleil	N.O. faible
9	762,28	21,0	20,0	761,26	22,3	21,8	760.20	23,2	22,9	759,85	21,8	22,0	759,29	19,7	20,0	758,93	17,3	17,6	23,2	11,6	Ciel vaporeux	O. faible.
10	758,81	18,9	19,6	758,33	22,7	22,6	757,90	23,5	23,6	757,89	21,7	22,8	759,44	17,8	18,1	759,55	14,8	15,0	23,9	15,0	Beau; quelq. nuages	N E ass.fo.
11	760,59	18,9	19,3	760,37	22,7	22,2	759,48	24,1	23,9	759,35	23,1	22,8	759,95	17,5	18,0	759,71	14,9	15,7	24,3	12,6	Beau; qq. lég. nuages	N.E. faible.
12	758,64	24,7	24,7	758,22	26,0	25,2	758,56	25,8	25,7	757,00	23,7	23,7	757,46	19,5	20,0	757,33	17,4	17,7	27,4	13,9	Nuageux	S S.O as fo.
13	756,05	20,9	20,9	754,96	21,7	21,7	752.81	24,3	24,3	751,20	22,9	22,9	750,51	18,8	18,7	749,78	17.7	18,0	24,5	14,2	Couvert	S.S.O as fo
14	751,83	16,9	16,0	752,82	18,1	17,9	752,80	18,8	19,0	752,98	18,1	17,8	753,99	14,7	*14,9	754,06	12,8	13,5	23,7	14,9	Nuag ; cirrus et cum	O. ass. fort
15	756,50	14,3	14,9	756,77	16,5	16,2	757,50	17,8	17,9	758,52	17,0	17,2	759,93	15,5	15,2	760,24	13,9	14,0	18,0	11,8	Presque couvert	N.O faible.
16	760,39	17,3	»	759,81	19,9	19,9	758,57	20,7	20,9	757,54	20,6	20,8	757,80	18,5	18,7	756,79	14,9	15,1	21,7	9,9	Très-n.; sol. par mom.	E. assez fo
17	754,84	17,6	17,1	755,11	20,3	19,9	755,16	18,1	18,3	755,37	15,3	15,7	755,96	18,3	13,7	755,95	11,8	12,9	21,6	11,7	Très-vaporeux	S. faible.
18	753,24	16,1	*13,9	754,90	20,1	19,2	754,25	20,9	19,9	753.72	19,4	19,6	754,15	15,4	15,9	753,43	11,9	12,7	21,7	11,8	Nuageux; cumulus	O.N.O. faib
19	750,86	14,9	14,9	750,70	16,5	*16,2	749,70	16,9	16,9	749,05	14,8	*14,5	748,83	13,2	13,8	748,07	12,8	13,4	17,5	10,5	Couv.; qq. g. de pluie.	O.S.O.as. f.
20	748,69	17,1	16,9	749,12	16,7	16,3	750,94	16,4	*15,9	752,19	15,1	15,1	754,18	11,9	12,2	754,89	11,7	*12,1	18,8	12,1	Couv.; qq. éclaircies	O.S O. fort
21	[2]760,19	15,1	»	761,41	18,9	18,7	761,84	18,2	18,3	761,79	17,7	»	762,55	13,7	13,9	761,79	12,9	13,2	18,9	11,7	Très-nuageux	O.N.O.faib.
22	761,57	13,2	»	761,09	15,5	»	760,33	17,7	»	759,34	17,6	»	759,55	15,7	15,7	759,70	13,0	13,4	19,1	12,2	Couvert	S.S.O.as fo
23	760,19	14,6	*13,9	760,64	18,3	18,1	761,41	18,0	18,4	762,08	17,7	17,8	763,04	14,4	14,9	763,45	11,9	12,9	19,4	12,4	Nuageux	N.O. ass fai
24	763,99	17,3	16,1	763,72	19,1	19,1	763,14	20,9	21,2	762,53	20,3	20,8	763,15	15,5	15,7	762,81	14,9	15,4	21,7	11,9	Eclaircies; cumulus	O. faible.
25	762,69	15,2	15,5	762,45	20,3	20.4	762,27	20,9	20,4	762,20	21,0	20,9	763,08	16,6	»	763,02	15,7	»	21,9	13,7	Quelques éclaircies	O.N O.as fo
26	763.13	19,1	19,1	762,67	24,3	24,4	762,31	26,2	25,4	761,65	25,4	25,3	762,29	22,1	22,3	762,13	20,0	20,2	26,4	15,5	Couv.; qq. éclaircies	N N.O. faib
27	760,75	23,9	23,9	760,26	25,4	25,2	759,16	26,7	26,7	758,17	26,3	26,3	758,82	23,7	23,7	757,78	20,3	20,5	27,1	17,1	Eclaircies; cumulus	E.N.E. faib.
28	757,67	26,7	26,6	757,53	27,9	26,9	757,29	28,7	28,1	757,49	27,0	27,1	758,97	22,5	22,9	759,94	19,3	19,4	29,2	19,2	Eclaircies; cumulus.	N.N.Oas. fo
29	762,46	18,6	18,9	762,27	21,5	21,9	761,89	22,6	22,9	761,46	21,7	21,9	761,72	18,5	18,7	761,25	15,9	16,3	22,8	16,2	Eclaircies; cumulus	N. ass. fort
30	758,46	20,3	19,9	757,64	23,2	23,9	756,76	24,4	24,4	756,12	24,0	24,2	757,06	18,8	19,2	757,37	15,9	16,2	25,4	12,7	Beau	O.N.O.faib

(1) Observation faite à 9 h. 50^{m}. (2) Observation faite à 9 h. 20^{m}. (A) Il n'y a pas eu de maximum. (B) Il n'y a pas eu de minimum.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 51^{mm},27 ; terrasse, 48^{mm},61.

NOTA. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre était mouillé par la pluie.

RECHERCHES SUR LE DÉGAGEMENT DE L'ÉLECTRICITÉ DANS LES PILES VOLTAIQUES;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 16 juin 1856.

PREMIÈRE PARTIE. — FORCE ÉLECTROMOTRICE.

§ Ier. — PROCÉDÉS D'EXPÉRIMENTATION.

Depuis la découverte de la pile, il y a peu de sujets qui aient donné lieu à plus de recherches que celui qui est relatif au dégagement de l'électricité lorsque deux corps sont en contact et peuvent réagir chimiquement l'un sur l'autre; aussi, tous les physiciens qui se sont livrés à l'étude de cette branche de la physique se sont-ils occupés des conditions nécessaires à ce dégagement. Mais, malgré les travaux importants qui ont été publiés sur cette question, et principalement en ce qui concerne la force électromotrice des piles voltaïques, il y a beaucoup de points qui ne sont pas encore éclaircis.

D'après la théorie actuelle de la pile voltaïque, il y a deux genres d'éléments à prendre en considération dans l'étude des effets produits : 1° la force électromotrice, ou la force en vertu de laquelle la production de l'électricité a lieu dans chaque couple, abstraction faite de toute hypothèse sur la cause productrice du courant; 2° la résistance à la conductibilité.

La force électromotrice d'un couple est un élément complexe, qui résulte, en général, de plusieurs réactions donnant lieu chacune séparément à un dégagement d'électricité.

La résistance à la conductibilité, au contraire, suit des lois régulières, elle dépend de la nature, de l'état physique et des dimensions des conducteurs; d'après les nombreuses

recherches faites jusqu'ici, elle paraît indépendante de l'intensité du courant électrique et des réactions qui peuvent s'exercer dans l'intérieur de la pile, tant que la composition des liquides et leur température ne varient pas. Cependant on a reconnu depuis longtemps qu'en général lorsqu'un liquide fait partie d'un circuit voltaïque, et que le courant électrique circule dans sa masse par l'intermédiaire de lames métalliques, l'intensité du courant diminue à l'instant où la polarisation des lames se produit, c'est-à-dire aussitôt que la décomposition électrochimique amène sur leur surface des éléments gazeux ou autres. Pour expliquer ce résultat, la plupart des expérimentateurs ont supposé, avec Ohm, qu'il se manifestait un courant secondaire inverse du courant de la pile, lequel courant était dû à la polarisation, et diminuait, par conséquent, l'intensité du courant primitif; dans ce cas, l'effet produit doit être attribué à une diminution dans la force électromotrice de la pile; d'autres ont supposé, avec M. Fechner, qu'il pouvait se produire une résistance additionnelle, variable avec l'intensité du courant, que l'on a nommée résistance de conductibilité au passage de ce courant des solides dans les liquides, laquelle devait donner lieu à une diminution dans l'intensité électrique primitive.

Dans un travail fait en 1847 (1), et dans lequel j'ai étudié les changements dans l'intensité du courant quand l'électricité passe d'un solide dans un liquide, j'ai montré que cette diminution était due presque en totalité, si ce n'est uniquement, à la polarisation des lames, et qu'on pouvait expliquer les effets obtenus aussi bien dans l'une que dans l'autre hypothèse. Depuis cette époque, en variant les procédés d'expérimentation, je me suis pleinement convaincu que l'effet produit ne tient nullement à une résistance au passage, mais bien à une force électromotrice

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XX, page 53, et BECQUEREL et E. BECQUEREL, *Traité d'Électricité* en 3 vol., tome I, page 102.

inverse due à la polarisation, comme on l'a d'abord supposé; j'ai donc complétement abandonné l'hypothèse de la résistance au passage. Il est possible cependant qu'au changement de conducteur il puisse y avoir un changement dans la résistance à la conductibilité, ou, comme on le dit, une perte au passage; les recherches de Peltier (1) sur les variations de température dans les circuits mixtes métalliques viennent à l'appui de cette hypothèse; mais, comme on peut le voir d'après les déterminations expérimentales dont les résultats se trouvent dans le Mémoire cité plus haut, la question n'est pas décidée, les changements dans les résistances étant de l'ordre de grandeur de ceux qui proviennent des effets calorifiques se manifestant dans cette circonstance; il est donc probable que si, dans l'expression de la résistance des circuits mixtes solides et liquides, il y a des termes qui représentent le changement de résistance comme variable avec l'intensité du courant, ces termes n'ont qu'une très-faible valeur par rapport à la résistance même des conducteurs et par rapport aux variations de force électromotrice dues au transport des substances sur les lames par suite des décompositions électrochimiques.

On peut donc considérer la résistance à la conductibilité des éléments d'un couple comme constante, et ne variant seulement pendant la durée des expériences qu'avec la composition des liquides et la température du système. D'après ces motifs, pour étudier les différentes circonstances donnant lieu au dégagement de l'électricité dans les piles voltaïques, je me suis principalement occupé, dans la première partie de ce travail, de la comparaison des forces électromotrices.

On prend, en général, pour mesure de la force électromotrice d'un couple voltaïque l'excès de tension en vertu duquel l'électricité traverse le circuit de ce couple. Parmi

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LVI, page 370.

les méthodes proposées pour comparer entre elles les forces électromotrices de différents couples, on peut distinguer les trois suivantes :

La première méthode repose sur la connaissance de la formule fondamentale de la pile voltaïque établie par Ohm en 1827, et d'après laquelle on a

$$I = \frac{E}{R + x},$$

I étant l'intensité du courant, E la force électromotrice d'un couple, R sa résistance à la conductibilité électrique, et x les résistances variables que l'on introduit dans le circuit du couple. Si l'on se sert d'un rhéostat pour faire varier ces résistances, et que l'on détermine les intensités du courant électrique dans les diverses circonstances à l'aide d'une boussole des sinus, d'une boussole des tangentes, ou bien avec un magnétomètre, il sera facile de déduire des résultats obtenus la force électromotrice du couple et sa résistance à la conductibilité. Cette méthode, indiquée par Ohm, a été employée, pour ainsi dire, par tous les physiciens qui se sont occupés de recherches sur la pile, savoir : MM. de la Rive, Despretz, Fechner, Poggendorff, Pouillet, Wheatstone, etc.; elle s'applique bien aux couples à courant constant, mais, quand on s'en sert pour exprimer les effets d'autres couples, elle exige qu'on opère entre des intensités électriques déterminées, car il peut se présenter des forces électromotrices secondaires, variables avec l'intensité du courant, et qui compliquent nécessairement son emploi. Cependant, même dans ces conditions, on ne peut compter d'une manière certaine sur les déterminations auxquelles elle conduit, et cela d'après les motifs suivants : le passage du courant électrique dans le fil du rhéostat modifie à chaque instant sa température, et dès lors sa résistance et l'unité de comparaison ne restant pas les mêmes pendant la durée des expériences, les forces électromotrices détermi-

nées ne sont pas exactement comparables ; d'un autre côté, il y a des changements continuels dans les résistances des autres éléments du circuit, soit par suite des variations de température provenant également du passage du courant électrique, soit par suite des changements dans la composition des dissolutions, et l'intensité du courant électrique varie. Il est bien difficile de pouvoir tenir compte de ces changements pour avoir un nombre proportionnel à la force électromotrice du couple. Du reste, cette méthode, même pour donner des résultats approximatifs, demande un certain temps, plusieurs déterminations, et ne permet pas de faire les comparaisons des forces électromotrices dans toutes les circonstances qui peuvent se présenter quand on veut examiner les effets electriques produits entre les solides, les liquides et les gaz.

Un second procédé, employé par M. Fechner (1), consiste à introduire dans les circuits des couples voltaïques à comparer une résistance très-grande par rapport à celle des couples ; alors les intensités des courants, mesurés par un galvanomètre, sont proportionnelles aux forces électromotrices de ces couples (2). M. Joule et différents physiciens en ont fait usage. Ce procédé est bon dans un très-grand nombre de circonstances : il est vrai qu'on ne mesure qu'un effet beaucoup plus faible que celui qui serait produit par les couples si l'on n'introduisait pas une grande résistance dans les circuits ; mais peu importe, pourvu que l'on évalue très-exactement les intensités des courants électriques, et que l'on ait des nombres proportionnels aux tensions électriques des couples.

---

(1) *Annales de Poggendorff*, tome XLV, page 232.

(2) En effet, dans la formule $I = \frac{E}{R + x}$, si la résistance additionnelle x est très-grande par rapport à R, le dénominateur de la fraction peut être considéré comme constant dans toutes les expériences, et l'intensité du courant I est proportionnelle à la force électromotrice du couple actif.

On doit faire observer que, relativement aux couples dans lesquels il se produit une polarisation, celle-ci se manifeste aussitôt que le circuit est fermé, et avant que l'action électromagnétique soit produite, car il faut un certain temps pour vaincre l'inertie de l'aiguille aimantée : la force électromotrice primitive que l'on veut connaître commence donc à diminuer aussitôt.

Cette objection s'applique également à la première méthode : on peut l'éviter en cherchant précisément dans chaque circonstance quel est l'effet de la polarisation ; alors, connaissant la seule cause perturbatrice, on est certain d'avoir une valeur de la force électromotrice, puisque les variations dans les résistances des couples, lesquelles proviennent du changement dans la température, ou d'autres causes, ne sont pas appréciables.

La seule difficulté que présente l'application de ce procédé consiste dans la mesure des effets produits entre des limites très-étendues, mesures qui ne sont pas proportionnelles aux déviations de l'aiguille du galvanomètre ; on verra plus loin comment on peut l'éviter.

Une troisième méthode a été proposée par M. Poggendorff ; c'est la méthode par compensation ou par opposition (1). Elle est basée sur ce principe fondamental de la pile voltaïque que, dans un circuit composé de plusieurs couples agissant dans le même sens ou en sens inverse, l'effet produit est égal à celui d'un couple qui aurait pour force électromotrice la somme ou la différence des forces électromotrices des couples séparés, et pour résistance la somme des résistances des couples. Si donc, à l'aide d'une force électromotrice variable, on annule le courant d'un couple faisant partie du même circuit, on sera certain que la force élec-

(1) *Annales de Poggendorff*, tome LIV, page 161. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VII, page 87. — *Archives d'Électricité*, Genève, 1842, tome II, page 1.

tromotrice du couple sera égale à la force électromotrice variable employée.

M. Poggendorff, pour atteindre ce but, emploie un couple à courant constant, celui à acide nitrique par exemple. Il oppose le courant de ce couple à celui d'un autre couple dont il veut connaître la force électromotrice; comme le couple à acide nitrique est en général plus énergique, on joint les deux pôles de celui-ci par le fil d'un rhéostat, de sorte qu'il ne passe dans le premier circuit qu'un courant dérivé; il est évident alors qu'en faisant varier la longueur du fil du rhéostat on fera varier l'intensité du courant dérivé passant par le circuit du couple soumis à l'expérience. Supposons donc que l'on place un galvanomètre dans le circuit des deux couples en opposition; lorsque, à l'aide du rhéostat, on aura amené son aiguille à zéro, on pourra calculer, d'après la longueur du fil et la théorie des courants dérivés, la force électromotrice cherchée.

Cette méthode donnerait des résultats précis si la force électromotrice du couple normal et la résistance du fil du rhéostat restaient les mêmes; mais, comme ces deux éléments ne restent pas constants, il en résulte que l'on ne peut compter sur une précision absolue. Cependant, si l'on a soin de mesurer à différentes reprises, pendant les déterminations expérimentales, et la force électromotrice du couple normal et la résistance du fil du rhéostat par rapport à celle d'un fil étalon maintenu à zéro, on peut faire les corrections dues aux changements dont on vient de parler, et l'on peut employer utilement cette méthode. On peut l'appliquer particulièrement quand on veut comparer des forces électromotrices, telles que celles qui résultent de l'action des liquides sur les métaux altérables, abstraction faite de la polarisation de la lame négative; car, au moment de l'équilibre, aucun courant ne traverse le circuit, et l'on mesure, suivant l'expression de M. Poggendorff, non pas

le courant pendant que le couple fonctionne, mais la tendance à la production du courant. S'il s'agit, au contraire, de la détermination de forces électromotrices dues à la polarisation des lames, la méthode d'opposition ne peut nullement s'appliquer, puisque la polarisation exige que le courant électrique traverse le circuit.

M. J. Regnauld (1) a fait usage d'un procédé analogue à celui de M. Poggendorff, mais en faisant varier la force électomotrice qu'il oppose à celle qu'il veut mesurer, non pas à l'aide d'un courant dérivé d'un couple constant, mais au moyen d'une pile d'un nombre variable d'éléments; dans ce cas, si une pile de n éléments annule le courant d'un couple, la force électromotrice de ce dernier peut être considérée comme proportionnelle à n. M. Gaugain (2) s'est servi d'une méthode semblable. En principe l'objection relative au changement de résistance du circuit est évitée, puisque dans ce cas la résistance n'entre plus comme élément dans la détermination de la force électromotrice; mais pour que l'on ait toute l'exactitude désirable, il faudrait que les forces électromotrices normales fussent exactement constantes. Pour atteindre ce but, M. J. Regnauld a fait d'abord usage d'une pile thermo-électrique, dont le nombre des éléments a servi à comparer les forces électromotrices des couples soumis à l'expérience : cette pile serait sans doute une des plus constantes de celles que l'on pourrait employer; mais comme il serait nécessaire de faire usage d'un très-grand nombre d'éléments, puisque avec le bismuth et le cuivre dont les soudures sont à 0 degré et à 100 degrés de température, il en faut près de 400 pour annuler l'effet d'un couple à acide nitrique, il a eu recours à

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXXVIII, page 38, et *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLIV, page 453.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVIII, page 628.

une pile hydro-électrique à force électromotrice faible, à deux liquides et deux métaux. Mais alors on ne peut pas considérer celle-ci comme absolument constante, non-seulement d'un jour à l'autre, mais encore dans la même journée, car à mesure qu'un couple fonctionne, il présente une faible diminution dans sa force électromotrice; pour se retrouver dans les mêmes conditions, il faut nettoyer les électrodes et opérer avec des dissolutions également concentrées et à la même température. D'un autre côté, si ces conditions se trouvent remplies et que les températures soient différentes d'un jour à l'autre, l'action électromotrice exercée sur les métaux est bien à peu près la même, mais l'action exercée par les dissolutions en contact est différente. En outre de cela, à l'aide de ce moyen de compensation, comme en employant celui proposé par M. Poggendorff, il est impossible de comparer les effets dus à la polarisation des lames dans les couples ou dans les voltamètres présentant un dégagement de gaz.

Les objections que l'on peut faire aux méthodes que je viens de décrire m'ont engagé à faire usage d'un procédé qui permît de distinguer et d'étudier séparément les différentes causes productrices du courant électrique dans les couples que l'on compare. Ce procédé est analogue au second décrit plus haut, lequel consiste à introduire une résistance très-considérable dans le circuit des couples voltaïques; mais il en diffère en ce que l'on peut mesurer l'intensité des courants électriques entre des limites très-étendues. Ayant renoncé à employer le galvanomètre, dont les déviations ne sont proportionnelles aux intensités que jusqu'à 20 degrés, j'avais d'abord essayé de mesurer à l'aide de la torsion d'un fil d'argent la force nécessaire pour ramener à une même position une aiguille aimantée déviée au milieu du cadre d'un galvanomètre, et ainsi qu'on l'avait déjà fait. Mais, après plusieurs essais, j'ai abandonné ce moyen de mesure pour employer exclusivement la balance électro-

magnétique imaginée par mon père (1), et dont l'usage m'a donné les résultats les plus exacts.

L'appareil représenté *fig.* 1 se compose d'une balance d'essai à fléau en laiton, qui peut permettre de peser 200 grammes et qui trébuche à $\frac{1}{2}$ milligramme. Le poids de 1 milligramme fait pencher le fléau de façon que l'aiguille indicatrice parcourt tous les degrés de l'arc devant lequel elle se meut; la balance dont j'ai fait usage a été construite par M. B. Bianchi. On suspend aux extrémités du fléau deux petits plateaux PP' attachés très-haut, comme l'indique la figure, et au-dessous desquels on suspend, à l'aide de fils de soie, deux petits barreaux aimantés *ab*, *a'b'*. Ces barreaux sont cylindriques, ils ont 10 centimètres de longueur, $3^{mm},5$ de diamètre; ils pèsent chacun $9^{gr},180$.

On les a suspendus de façon à ce que les pôles semblables soient situés à la partie supérieure; du reste, cette précaution n'est pas indispensable puisque l'on part de la même position d'équilibre de la balance et que l'on ramène toujours les barreaux à la même place; l'influence terrestre est ainsi annulée.

Ces aimants entrent en partie et librement au milieu de deux bobines creuses AB, A'B', de sorte que lorsqu'un courant électrique circule dans les fils conducteurs de ces bobines, si l'action de l'une tend à abaisser un aimant, celle de l'autre tend à l'élever. De cette manière les effets s'ajoutent, et l'on peut à l'aide de poids placés dans un des plateaux ramener l'aiguille indicatrice de la balance à la même position, et par conséquent comparer les effets magnétiques produits par les courants électriques en les rapportant aux effets de la pesanteur. Comme l'action de la pesanteur est proportionnelle aux poids employés, les intensités des courants électriques seront également propor-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXVI, page 84 — BECQUEREL, *Traité d'Électricité* en 7 volumes, tome III.



tionnelles à ces poids, et cela dans une limite qui pouvait être comprise entre $\frac{1}{2}$ milligramme et 200 grammes.

L'expérience a prouvé qu'il n'était pas indifférent que les aimants fussent placés plus ou moins haut; le maximum paraît être atteint quand les aimants sont plongés aux deux tiers de leur longueur au milieu des bobines.

Le fil de cuivre entourant les bobines a $0^{mm},11$ de diamètre et est recouvert de soie; on l'a enroulé de façon à donner 10 centimètres de hauteur à ces bobines. Dans chacune d'elles il est entré 1,890 mètres de fil fin, ce qui fait en totalité un circuit de 3,780 mètres de longueur. Si l'on cherche quelle est la résistance de ce long circuit, comparée à celle d'un fil de cuivre rouge pur et recuit de 1 millimètre de diamètre, on trouve par le calcul et la loi des résistances d'après les diamètres, qu'elle équivaut à 312,378 mètres de fil de 1 millimètre de diamètre. L'expérience a conduit au nombre 335,890 mètres. On peut expliquer la différence entre ces deux nombres en remarquant que le fil des bobines est écroui et impur, ce qui fait que sa résistance doit être plus grande que celle d'un fil qui serait en métal pur et recuit.

Si l'on compare cette résistance à celle de couples connus, par exemple à celle d'un couple ordinaire à acide nitrique dont le vase poreux cylindrique a 125 millimètres de hauteur, 50 millimètres de diamètre, laquelle équivaut à près de 10 mètres de fil de cuivre de 1 millimètre de diamètre, on voit que le circuit des bobines a une résistance trente-trois mille fois plus grande; or, comme les couples dont on a fait usage ont été pris à peu près de cette dimension, il en résulte que l'on peut négliger leur résistance par rapport à celle du circuit et avoir immédiatement, d'après le poids nécessaire pour maintenir la balance en équilibre, un nombre qui représente la force électromotrice d'un couple avec une erreur qui ne dépasse pas $\frac{1}{33000}$.

Les deux bobines sont disposées de manière que le cou-

rant électrique puisse se partager en deux parties égales; on a alors une résistance qui peut être évaluée par un fil double en section et moitié en longueur; elle n'est donc plus que le quart de la résistance précédente, ou seulement $\frac{1}{8000}$ de celle du couple cité précédemment. En général on a opéré avec les bobines placées à la suite l'une de l'autre, c'est-à-dire avec la plus grande résistance.

On a dit plus haut que la balance était sensible à $\frac{1}{2}$ milligramme et pouvait peser jusqu'à 200 grammes, mais on n'a pas dépassé 4 ou 5 grammes. A mesure que la balance est plus chargée, et que le courant électrique qui traverse le circuit est plus énergique, la sensibilité diminue, et un poids de $\frac{1}{2}$ milligramme, au lieu de faire parcourir à l'aiguille de la balance une partie du cercle divisé qui est devant elle, ne la dérange plus que d'une division; néanmoins avec un peu d'attention la pesée peut encore se faire avec exactitude.

Pour que les forces électromotrices des différents couples actifs puissent être comparées exactement par l'action électromagnétique, mesurée à l'aide de la balance, il faut que la résistance du circuit ne change pas et que l'état magnétique des barreaux aimantés reste le même; or la température seule, dans une série d'expériences, peut faire varier ces éléments. Si l'on a soin de n'opérer que pendant quelques instants, comme l'intensité du courant qui traverse le long circuit est très-faible, l'élévation de température du fil n'est pas appréciable. Il n'y a donc plus à considérer que les variations de température du fil et des barreaux qui pourraient provenir des changements dans l'état de l'air ambiant. Afin d'éliminer cette cause d'erreur et de ramener les effets à la même intensité magnétique, dans chaque série d'expériences, et à différentes reprises dans une même journée, on a évalué l'action électromagnétique d'un couple normal toujours chargé de la même manière et placé dans les mêmes conditions. On a reconnu

alors par expérience que si cette correction est nécessaire pour comparer les observations d'un jour à l'autre, elle est complétement inutile dans une série de déterminations faites le même jour, et l'on a pris soin de rester dans les mêmes conditions ambiantes.

On a pris pour unité de force électromotrice celle qui résulte de l'action de l'eau acidulée par l'acide sulfurique (9 eau, 1 acide) sur du zinc distillé, puis fondu. Cette unité a été adoptée par le motif que la force électromotrice normale doit avoir quelque intensité; on n'a pas rapporté les actions à celle d'un couple thermo-électrique, car il eût été nécessaire d'employer une pile d'au moins 100 éléments, et encore n'aurait-on pas été certain de se placer exactement dans les mêmes conditions qu'en employant un même cylindre de métal, parfaitement décapé et plongé dans une dissolution faite de la même manière et dans les mêmes conditions de température et de concentration. Cependant, malgré cela, je rapporterai ici le résultat de la comparaison des effets thermo-électriques obtenus avec une pile de 24 éléments bismuth-cuivre, appartenant au Conservatoire des Arts et Métiers, et ceux que donnent l'action de l'eau acidulée sur le zinc distillé et les couples à acide nitrique et à sulfate de cuivre. Dans chaque couple l'une des soudures était à 100 degrés, l'autre à 0 degré. On a eu :

	Force électromotrice comparée.	Rapport.
Couple thermo-électrique cuivre-bismuth d'après la pile thermo-électrique	0,39	1
Zinc pur dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}^e$................	100,00	256
Couple { (zinc amalgamé, eau acidulée; platine, acide nitrique)......	127,40	326
Couple { (zinc amalgamé, eau acidulée; cuivre, sulfate de cuivre)....	72,90	187

Les deux derniers nombres se rapprochent beaucoup de

ceux qui ont été trouvés directement par M. J. Regnauld dans le Mémoire cité plus haut, puisqu'il a obtenu les nombres 310 et 179. Peut-être le nombre 0,39 que j'ai trouvé est-il un peu trop faible; cela peut tenir à ce que les éléments et la pile thermo-électrique plongeaient directement dans l'eau, et qu'une portion de cette eau pouvait servir de circuit de dérivation. Du reste, je n'insiste pas ici sur ce point, car je compte reprendre par le procédé de la balance électromagnétique, disposée un peu différemment, toutes les questions relatives au dégagement de l'électricité dans les circuits thermo-électriques.

L'appareil que l'on vient de décrire permet donc de comparer directement l'action d'une pile thermo-électrique avec celle d'une pile de Bunsen, même de 20 éléments et plus; ainsi l'on voit que l'échelle des forces électromotrices que l'on peut étudier comprend presque tous les degrés que peuvent présenter les expériences sur les piles voltaïques, et dans chaque circonstance les actions sont proportionnelles aux poids employés pour rétablir l'équilibre de la balance.

Afin de montrer quelle est l'action produite sur la balance par les courants provenant d'une pile de un ou de plusieurs couples, je rapporterai deux séries d'expériences faites avec une pile de Bunsen, dont le nombre des couples a varié de 1 à 10, et en disposant les bobines à la suite l'une de l'autre, ou bien de manière à ce que le courant puisse se diviser en deux parties :

	NOMBRE des couples. n	ACTION PRODUITE sur la balance E	ACTION MOYENNE d'un couple. $\frac{E}{n}$
Les deux bobines étant disposées en tension ou le fil fin ayant une longueur de 3,780 mètres.		millig	millig
	1	97,75	97,75
	2	198,00	99,00
	4	391,50	97,88
	6	588,00	98,00
	8	785,50	98,20
	10	982,50	98,25
		Moyenne..	98,16
Les deux bobines étant disposées de façon que le courant se partage en deux parties. (Le circuit a une résistance quatre fois moindre que plus haut, mais chaque courant n'agit que sur un aimant.)		millig	millig
	1	195,00	195,00
	2	393,00	196,50
	4	787,00	196,70
	6	1180,50	196,75
	8	1570,50	196,25
	10	1956,50	195,65
		Moyenne..	196,14

On voit que l'action d'un couple est très-variable dans une pile, et cela se conçoit aisément quand on pense que les liquides ne sont pas au même degré de concentration; en outre, les métaux, les charbons peuvent être dans des conditions différentes : néanmoins l'action moyenne est à peu près la même; d'un autre côté, à l'aide de ce tableau, on vérifie ce fait, que la résistance des couples est négligeable devant celle des longs fils de cuivre des bobines, car en diminuant cette résistance, on a encore le nombre 196,14, dont la moitié 98,07 ne diffère de 98,16 trouvé par expérience que d'une quantité qui rentre dans la limite des erreurs d'observations.

§ II. — Polarisation des électrodes.

Lorsqu'un courant électrique circule dans un appareil à décomposition, dans un voltamètre à eau acidulée, par exemple, et qu'il vient à se déposer des gaz sur les lames décomposantes, il se produit, comme on l'a dit plus haut, une force électromotrice inverse de celle qui donne lieu au courant électrique dans la pile, et qui est dû à ce qu'on appelle la polarisation des électrodes. Ce phénomène dépend de la nature des lames, de celle des gaz et des substances transportées, et de l'intensité du courant électrique; mais il se manifeste à un degré plus ou moins marqué quelle que soit l'intensité de celui-ci et cela au moment où l'électricité commence à passer dans le circuit : il est nécessaire seulement que les gaz ou les corps qui se transportent sur les lames ne se combinent pas avec elles ou n'éprouvent aucune action absorbante de la part du liquide ambiant, car dans ce cas tout effet de polarisation pourrait être détruit.

La polarisation est rendue sensible non-seulement par la diminution de l'intensité du courant qui traverse l'appareil décomposant, mais encore par le courant électrique inverse qui se manifeste lorsqu'on supprime toute communication avec la pile, et qu'on se sert du voltamètre comme d'un couple voltaïque. Ce fait, observé pour la première fois par Ritter, dans la construction des piles secondaires, et étudié ensuite par plusieurs physiciens, et particulièrement par mon père (1) et M. Matteucci (2), a permis à M. Grove (3) d'arriver à la construction des piles à gaz agissant d'une manière continue; il suffit pour cela de renouveler les gaz

(1) Becquerel, *Traité d'Électricité* en 7 volumes, tome V, 2e partie, pages 12 et suivantes.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome VII, page 741, et tome XVI, page 846.

(3) *Philosophical Magazine*, 3e série, tome XIV, page 129, et tome XXI, page 417.

placés autour des électrodes, lesquels sont absorbés au fur et à mesure que les appareils fonctionnent.

Ce phénomène remarquable est invoqué comme l'argument le plus fort que l'on puisse apporter en faveur de cette opinion que l'électricité ne peut circuler dans un liquide sans le décomposer. En effet, il suffit du passage de la plus faible quantité d'électricité, telle que celle qui résulte d'une petite étincelle électrique obtenue par le frottement d'un bâton de résine contre du drap, et excitée au travers d'un voltamètre à eau acidulée pour polariser les électrodes en or ou en platine qui y sont plongées (1). Il est vrai que le courant inverse qui se produit immédiatement après est faible et de peu de durée, mais il est cependant appréciable à l'aide d'un galvanomètre sensible, et même on peut démontrer, lorsqu'il s'agit de décharges électriques, que l'effet produit est sensiblement proportionnel à la quantité d'électricité qui passe.

Si la polarisation des lames se produit dans l'intérieur même des couples voltaïques, il en résulte une diminution dans la quantité d'électricité que ceux-ci peuvent fournir dès qu'ils viennent à fonctionner; tel est l'effet que produisent les couples simples ordinaires, tels que ceux de Volta, de Wollaston, etc., dans lesquels les lames négatives se polarisent. Dans les couples à deux liquides, au contraire, on s'arrange pour que la polarisation de l'électrode négative soit détruite; du reste, nous reviendrons plus loin sur ce sujet.

Lorsqu'on veut déterminer la force électromotrice de couples simples ou de couples dans lesquels l'électrode négative peut se polariser, il faut ou s'opposer à cette polarisation, ou bien l'évaluer, afin d'en tenir compte. Nous avons déjà dit plus haut que M. Poggendorff, à l'aide de la méthode par compensation, avait donné un moyen d'é-

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXII, page 381. (Mémoire de M. Becquerel, 1846.)

valuer la force électromotrice développée sur le métal attaqué, en empêchant la polarisation de se produire; mais dans ce cas on peut bien déterminer approximativement la force électromotrice du zinc, mais non pas celle du couple quand il fonctionne avec des résistances différentes; car alors l'électrode négative se polarise, et cela différemment, suivant l'intensité du courant, c'est-à-dire suivant la résistance du circuit. D'autres physiciens ont cherché à apprécier directement l'influence de la polarisation sur les lames métalliques; nous citerons notamment MM. Wheatstone, Svanberg, Lenz et Sawelgev, Poggendorff.

M. Wheatstone (1) a remarqué que la force électromotrice contraire, développée dans un voltamètre à lames de platine, et contenant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, était sensiblement constante en employant un courant provenant de 3, 4, 5 et 6 couples à sulfate de cuivre. Pour obtenir la valeur de cette force électromotrice, il a déterminé, à l'aide d'un rhéostat, la résistance de la pile avec le voltamètre et sans le voltamètre; ainsi la force électromotrice de polarisation est donnée par la première méthode décrite dans ce travail. M. Wheatstone a trouvé :

Nombre des couples employés.	Force électromotrice inverse du voltamètre.
3	69
4	70
5	71
6	71

Ces nombres sont cependant sensiblement croissants avec l'intensité du courant, et s'il eût opéré entre des limites d'intensité plus étendues, il aurait trouvé des variations plus grandes.

M. Svanberg s'est servi également d'un rhéostat; il a

(1) *Transactions philosophiques*, 1843, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome X, page 277.

placé dans le circuit d'une pile de trois éléments au lieu d'un voltamètre, un couple platine-cuivre, le platine plongeant dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et le cuivre dans une dissolution de sulfate de cuivre, les deux liquides étant séparés par une cloison ou un diaphragme poreux; puis, il a fait passer successivement le courant de la pile dans un sens et dans l'autre au travers de ce couple, et a déterminé dans chaque circonstance la force électromotrice de l'appareil additionnel et des couples employés. En faisant passer le courant de manière à ce que le platine soit négatif et le cuivre positif, l'hydrogène se dégage sur le platine et polarise cette lame, tandis que l'oxygène transporté sur le cuivre ne polarise pas cette lame, le cuivre étant attaqué; en faisant passer le courant en sens contraire, l'oxygène alors se porte sur le platine, et l'hydrogène qui se transporte sur le cuivre, réduit le sulfate de cuivre ambiant : ainsi dans le premier cas on a l'effet dû à la polarisation du platine par l'hydrogène seul, et dans le second cas par l'oxygène.

M. Svanberg a ainsi trouvé que le rapport de la polarisation du platine par l'oxygène est à celle produite par l'hydrogène comme 20,03 : 11,77, ou bien comme 1,7 : 1; mais ces nombres ne représentent pas exactement les effets de la polarisation due aux gaz, car il aurait fallu tenir compte de la force électromotrice du cuivre dans le sulfate de cuivre, et de celle qui résulte de la réaction des deux liquides agissant l'un sur l'autre; en outre l'intensité du courant peut modifier les effets obtenus.

MM. Lenz et Sawelgev (1) ont opéré d'après la même méthode que M. Svanberg, et ont généralisé les résultats qui viennent d'être énoncés. Dans la première partie du Mémoire qu'ils ont publié sur ce sujet, ils ont opéré à l'aide de

(1) *Annales de Poggendorff*, tome LXVII, page 497, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XX, page 184.

cellules formées par des vases au milieu desquels étaient placés des diaphragmes poreux, et ils ont versé dans ces vases et dans ces diaphragmes des dissolutions différentes dans lesquelles plongeaient des lames de platine ou de divers métaux; ils ont cherché, en faisant traverser les cellules par un courant électrique et en variant la nature des dissolutions et des métaux, à obtenir un dégagement de gaz sur les deux lames métalliques ou sur une seule, et dans ce dernier cas à avoir seulement de l'oxygène ou de l'hydrogène. Il est facile de comprendre qu'en se servant alors d'une boussole des tangentes et d'un rhéostat, ils ont pu déterminer les forces électromotrices de l'appareil à cellules, et par conséquent des lames polarisées.

Les résultats de leurs expériences leur ont montré, comme du reste on le savait avant, que la polarisation des lames était due à la présence des gaz, et que la polarisation produite par la décomposition d'un liquide entre deux électrodes est la somme des polarisations provenant de chaque électrode.

On peut faire à l'emploi de cette méthode plusieurs objections sérieuses, qui ne permettent pas d'adopter les nombres trouvés par MM. Lenz et Sawelgev :

1°. Il est nécessaire d'agir à des intensités électriques différentes, la polarisation étant fonction de l'intensité du courant. Les physiciens que nous venons de citer ont bien dit à la fin de leur Mémoire que les changements de polarisation étaient très-appréciables dans les faibles tensions électriques, mais ils semblent admettre que pour les tensions un peu fortes ils sont peu sensibles. Ce fait demanderait à être prouvé, et d'après ce que l'on verra plus loin il ne se vérifie pas dans toutes les circonstances, surtout relativement à l'oxygène.

2°. Pour déterminer la polarisation due à l'oxygène, on a transmis le courant dans de l'acide azotique, à l'aide de

lames de platine, et l'on a supposé que l'hydrogène étant absorbé, la force électromotrice observée était la même que celle qui serait développée par le platine couvert d'oxygène et plongé dans l'eau. Mais l'effet de la polarisation d'un même métal par un même gaz varie avec la nature du liquide dans lequel il plonge, ainsi qu'on le verra plus loin.

3°. Lorsqu'on opère avec deux cellules contenant deux liquides différents et séparés par une cloison perméable, il se manifeste, par suite de l'action des deux dissolutions, une force électromotrice dont il faut tenir compte dans les expériences et qui peut former une partie notable de l'effet produit par l'appareil à cellule; c'est ce que ces physiciens n'ont pas fait.

M. Poggendorff (1), à l'occasion du travail précédent, a présenté quelques résultats obtenus par lui et d'après lesquels on ne peut considérer l'action de polarisation comme constante avec l'intensité du courant. Il a reconnu du reste que la méthode dont il avait fait usage pour déterminer les effets de polarisation, comme celle de MM. Lenz et Sawelgev était imparfaite, et ne pouvait donner cette polarisation qu'à défaut de meilleure, car non-seulement l'action varie avec l'intensité du courant, mais encore, suivant lui, on ne peut considérer la lame qui s'oxyde au pôle positif comme ne changeant pas.

D'un autre côté, MM. Lenz et Sawelgev avaient trouvé que les polarisations du platine par l'oxygène et l'hydrogène étaient dans le rapport de 2,49 : 3,67, ou comme 0,68 : 1, tandis que M. Poggendorff les a trouvées parfaitement égales; on a vu plus haut que M. Svanberg avait obtenu les nombres 20,03 et 11,77, ou les rapports 1,7 : 1. Ces divergences, dues à des différences d'intensité ou de

---

(1) *Annales de Poggendorff*, tome LV, page 55, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XX, page 217.

conditions expérimentales, montrent que l'on ne peut donner aucune valeur absolue pour représenter les effets de polarisation.

M. Beetz (1) a déterminé également les effets de polarisation de quelques gaz; il a opéré d'après les mêmes méthodes, mais la différence des résultats qu'il a trouvés et de ceux qui ont été obtenus par les physiciens cités plus haut, montrent qu'il ne s'est pas placé dans les mêmes conditions : en effet, M. Beetz a trouvé que le chlore donne sur le platine une polarisation qui est environ moitié de celle de l'hydrogène, tandis que MM. Lenz et Sawelgev ne l'ont pas trouvée appréciable. D'un autre côté M. Beetz a trouvé, comme M. Svanberg, que l'action polarisante de l'oxygène était plus forte que celle de l'hydrogène, et cela dans le rapport de 24,4 : 19,8, ou de 1,28 : 1, c'est-à-dire moindre que celui indiqué plus haut. Du reste, les mêmes objections présentées précédemment s'appliquent à ces recherches, puisqu'il n'a pas été tenu compte de l'intensité du courant, de l'action des dissolutions les unes sur les autres et de la nature du liquide dans lequel plongent les électrodes, toutes causes faisant varier la polarisation.

J'ai appliqué le procédé décrit pages 208 et suivantes, lequel consiste à faire usage de la balance électromagnétique pour comparer les effets de polarisation. L'électricité était fournie par des couples de Bunsen, dont le courant traversait un appareil à cellules, formé par un diaphragme poreux, en porcelaine, placé dans un vase en verre; le vase poreux était cylindrique, et avait $12^c,5$ de hauteur, et 5 centimètres de largeur.

On a placé d'abord dans les cellules de l'appareil, de chaque côté, de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$

(1) *Annales de Poggendorff*, tome XC, page 42, et *Bibliothèque universelle de Genève*, 3e série, tome XXVII, page 322.

(eau 9, acide sulfurique 1), puis ensuite de l'acide azotique ordinaire. Le diaphragme n'était disposé que pour empêcher le mélange des liquides baignant les lames plongées dans chaque compartiment. Les lames rectangulaires qui ont été employées dans ces premières expériences étaient :

1°. De grandes lames de platine ayant...... 60 millim. de haut., sur 40 millim. de largeur.

2°. De plus petites lames de même métal ayant 40 millim. de haut., sur 10 millim. de largeur.

3°. Des lames d'or ayant............... 40 millim. de haut., sur 10 de largeur.

On a eu :

NATURE DES ÉLECTRODES.	NOMBRE des couples de la pile.	FORCES ÉLECTROMOTRICES				
		des couples isolés.	des couples, plus de l'appareil à cellules rempli d'eau acidulée.	des couples, plus de l'appareil rempli d'acide azotique.	de l'appareil à eau acidulée.	de l'appareil à acide azotique.
Grandes lames de platine..	1	millig 98,5	millig 25,5	millig 80,0	millig 73,0	millig 18,5
	2	199,0	102,5	"	96,5	"
	4	394,0	293,0	346,5	101,0	47,5
Petites lames de platine....	1	98,5	13,5	55,0	85,0	43,5
	2	199,0	89,0	"	110,0	"
	4	394,0	268,0	340,5	126,0	53,5
Lames d'or..............	1	98,5	6,5	47,5	92,0	51,0
	2	199,0	68,0	"	131,0	"
	4	394,0	257,5	325,0	136,5	69,0

Dans ces expériences, les bulles gazeuses n'ont commencé à se dégager sur les deux lames dans l'eau acidulée, et sur la lame positive dans l'acide azotique, que lorsqu'on a fait usage de quatre couples; cet effet est dû à la grande résistance introduite dans le circuit et qui provient du fil des bobines.

Les nombres indiqués sur le tableau, lorsque les cellules à liquides faisaient partie du circuit, n'ont pas été obtenus immédiatement; car le courant qui traverse le système formé du circuit et de l'appareil va sans cesse en diminuant : ce n'est qu'au bout de quelque temps qu'on a eu un nombre qui diminue peu et qu'on a inscrit sur le tableau; mais si à ce moment on agite un peu les lames de l'appareil, aussitôt l'intensité électrique du courant qui traverse le système augmente, et ce n'est que quelque temps après qu'on arrive de nouveau au nombre obtenu précédemment. M. Joule (1), qui a observé ce phénomène, l'a expliqué en disant que le mouvement amène, au contact de la lame recouverte d'hydrogène, des couches d'eau contenant de l'oxygène qui dépolarise partiellement cette lame et produit l'augmentation du courant. L'effet produit tient peut-être en partie à ce que les liquides se polarisent eux-mêmes, comme Peltier l'a observé, c'est-à-dire que les couches liquides qui environnent les lames métalliques se chargent de gaz, et qu'il en résulte une force électromotrice contraire à celle de la pile. En tout cas, ce phénomène, que l'on a observé toujours en opérant dans l'air, empêche d'obtenir dans ces conditions un nombre pouvant dans chaque cas représenter exactement l'effet de la polarisation sur une lame métallique.

Les nombres qui sont placés dans les deux dernières colonnes du tableau indiquent les forces électromotrices de

(1) Supplément à la *Bibliothèque universelle de Genève*, *Archives de l'Électricité*, tome II, page 80.

l'appareil isolé, une fois que la polarisation est établie et pendant que la pile fonctionne. On les a obtenus en retranchant les nombres renfermés dans la quatrième et la cinquième colonne des nombres que renferme la troisième, et qui représentent la force électromotrice de la pile employée. Ces nombres, comme on le voit, sont variables avec l'intensité du courant, et ils indiquent que l'étendue de l'électrode, ainsi que sa nature, a une influence sur l'effet produit.

Afin de savoir si en réduisant beaucoup l'étendue des électrodes, de façon à ce que les gaz se dégagent continuellement sur leur surface et mélangent les couches liquides qui les environnent, on obtiendrait des résultats plus concordants, on a pris pour électrodes des fils de platine et d'or de 1 millimètre de diamètre, et qui n'ont été plongés dans l'eau acidulée que sur une longueur de 1 millimètre. Les surfaces décomposantes avaient donc $3^{mill},5$ carrés environ.

Les deux fils de platine qui ont servi pour l'expérience suivante, ont été placés à 12 millimètres de distance, afin de séparer les électrodes par une couche liquide de cette épaisseur. On a eu :

NOMBRE des couples de la pile de Bunsen.	FORCE ÉLECTROMOTRICE				OBSERVATIONS.
	des couples seuls.	des couples, plus de l'appareil à eau acidulée.	de l'appareil à eau acidulée par expérience	de l'appareil par le calcul.	
	millig		millig	millig	
1	98,00	Très-faible; à peine 1 milligr.	"	"	
2	198,25	45,50	152,75	150,40	
3	299,10	135,75	163,35	163,62	Les gaz commencent à se dégager sur les fils.
4	401,50	226,00	175,50	173,36	Les gaz se dégagent bien.
6	600,00	411,00	189,00	"	Id.
8	793,00	595,50	197,50	"	Id.
10	983,50	783,50	199,50	"	Id.

Dans cette expérience on a trouvé, de même que précédemment, et bien que les gaz se dégagent abondamment sur les lames, que la force électromotrice due à la polarisation pour une intensité électrique déterminée ne s'établit pas immédiatement. Le courant qui traverse le circuit composé de la pile et du voltamètre va sans cesse en diminuant, et augmente quand on agite les fils, preuve de la polarisation des couches liquides qui séparent les électrodes. Les nombres que renferme ce tableau ont été pris après plusieurs minutes, quand l'effet était sensiblement constant.

On voit par cette expérience que les nombres qui représentent la polarisation de l'oxygène et de l'hydrogène vont sans cesse en croissant à mesure que le courant augmente d'intensité, et que, même quand il y a excès de gaz, cette augmentation est encore manifeste; cependant ils tendent vers une limite qui ne doit pas être très-éloignée.

Ces résultats, comme la plupart de ceux obtenus dans les mêmes conditions, peuvent être représentés par une formule empirique de la forme $A + BI + CI^2$, dans laquelle I représente l'intensité du courant primitif de la pile, mesurée par sa force électromotrice, et A, B, C des coefficients constants. Si, dans cette expérience, on part des trois derniers termes de la quatrième colonne, on obtient pour les valeurs des coefficients :

$$A = +120{,}94, \qquad B = +0{,}1659, \qquad C = -0{,}0000875.$$

Les nombres de la cinquième colonne ont été calculés d'après cette formule. On voit que les valeurs calculées s'accordent assez bien avec les valeurs observées. On reconnaît de plus que le terme C est presque négligeable, et que, dans ce cas, la formule $A + BI$ donne des nombres qui se rapprochent de ceux qui résultent de l'expérience.

Afin de savoir si, en rapprochant beaucoup les surfaces décomposantes, on pourrait mélanger assez les liquides par suite du mouvement des gaz dus à la décomposition électro-

chimique pour atténuer l'effet d'augmentation de force électromotrice due à la polarisation, on a pris pour électrodes deux fils d'or de 1 millimètre de diamètre et de 2 millimètres de longueur, que l'on a placés parallèlement à 2 millimètres de distance dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$, puis ensuite dans de l'acide azotique ordinaire. On a eu :

NOMBRES des couples de la pile.	FORCE ÉLECTROMOTRICE					OBSERVATIONS.
	des couples seuls.	des couples plus du voltamètre à eau acidulée.	des couples plus du voltamètre à acide azotique.	du voltamètre à eau acidulée.	du voltamètre à acide azotique.	
	millig	millig	millig	millig	millig	
2	196,50	55,25	125,75	141,25	70,75	Dans toutes les expé-
4	393,50	244,50	316,25	149,00	77,25	riences, les gaz se dégagent
6	590,25	437,75	508,40	152,50	81,85	sur les fils d'or dans l'eau
8	785,00	632,25	700,50	152,50	84,50	acidulée et sur le fil positif
10	978,25	826,50	892,75	151,75	85,50	dans l'acide azotique.

D'après cela, les actions paraissent moins variables que dans les expériences précédentes, et l'on arrive plus rapidement dans chaque cas à un nombre qui approche d'une limite constante; ce résultat tient à ce que le dégagement de gaz mélange les diverses parties de la petite couche liquide de 1 millimètre d'épaisseur qui sépare les deux électrodes. On voit néanmoins que la polarisation est encore croissante avec l'intensité du courant, mais qu'elle varie cependant plus dans l'acide azotique que dans l'eau acidulée; en effet, comme on le verra plus loin, l'hydrogène donne, pour l'expression de sa polarisation propre, des nombres moins variables que ceux que donne l'oxygène.

On doit dire cependant que, dans ces deux expériences, il y a un effet qui doit modifier nécessairement la force électromotrice observée; dans le voltamètre à fil de platine,

le fil négatif est devenu noir, dans celui à fil d'or il est devenu rouge foncé : dans le premier cas, on a eu du platine très-divisé sur le fil ; dans le second cas, de l'or. Ainsi, l'électricité a agi de manière à transporter dans le liquide des particules métalliques du pôle + au pôle —, soit après une altération électrochimique préalable, soit par une action purement physique.

Les effets de polarisation variant avec l'intensité du courant, la nature et l'étendue des électrodes, et les effets dépendant également des proportions de gaz qui se trouvent en dissolution dans le liquide qui entoure ces lames, il est impossible de représenter par des nombres proportionnels les effets de polarisation dus à l'action des différents gaz ou des différents métaux pour le même gaz ; néanmoins on va rapporter les résultats obtenus en étudiant la polarisation de l'électrode négative de différents couples simples, et due uniquement à l'hydrogène déposé sur les lames négatives de ces couples.

L'expérience suivante a été faite en opérant comme précédemment, mais en substituant aux lames de platine et d'or, dans l'appareil à cellule, une lame de zinc amalgamé et une autre de cuivre, ces deux lames plongeant toujours dans de l'eau acidulée au $\frac{1}{10}$. On a déterminé à l'avance, et comme on le dira plus loin, la force électromotrice de ce couple simple, et abstraction faite du transport de l'hydrogène sur la lame de cuivre dans les premiers instants ; on a trouvé le nombre 52. Si l'on eût laissé le couple agir, on aurait eu un nombre plus faible que le précédent, et qui aurait été en diminuant à mesure que l'hydrogène se déposant sur le cuivre aurait donné lieu à un courant secondaire inverse. On a fait passer le courant de la pile de façon que le couple simple exerçât son action dans le même sens que celui de la pile, c'est-à-dire que l'oxygène se portât sur le zinc et l'hydrogène sur le cuivre ; dans ce cas, la polarisation de l'hydrogène produit sur le cuivre un courant secon-

daire. On a eu :

NOMBRE des couples.	FORCE ÉLECTROMOTRICE des couples seuls.	des couples, plus de l'appareil à lames de cuivre et de zinc.	de l'appareil seul.	EFFET dû à la polarisation de la lame de cuivre.
	milligr	milligr		
1	95,75	130,50	34,75	17,25
2	183,00	216,50	33,50	18,50
3	283,50	313,00	29,50	22,50
6	574,00	601,00	27,00	25,00

Les nombres de la quatrième colonne représentent l'effet du couple zinc amalgamé cuivre, lorsque la lame négative de cuivre est polarisée par la présence de l'hydrogène. Comme la force électromotrice de ce couple sans polarisation est 52, en retranchant ces nombres de cette dernière valeur, on a les nombres de la cinquième colonne, c'est-à-dire l'effet de la polarisation dans chaque circonstance. On admet, bien entendu, que l'oxygène ne polarise pas le zinc, se combinant avec ce métal. Il est à remarquer que, dans chaque détermination, on a observé le même effet qu'avec le platine et l'or, et qui a été cité plus haut, c'est-à-dire que la force électromotrice due à la polarisation par l'hydrogène seul et pour une intensité électrique déterminée, augmente graduellement et n'atteint une certaine limite qu'au bout de quelque temps; mais, si l'on agite la lame de cuivre, l'intensité du couple augmente aussitôt. On voit en outre, d'après ces résultats, que l'effet dû à la polarisation du cuivre par l'hydrogène croît avec l'intensité du courant.

Il était important d'examiner si en plaçant l'appareil à cellules dans le vide, l'absence de pression extérieure permettant à l'air de se dégager ainsi qu'aux gaz qui environnent les électrodes, la polarisation se ferait de la même manière, ou aurait une autre valeur que lorsque l'on opère

dans l'air. Pour faire cette comparaison, on a placé dans un vase de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$, dans laquelle plongeaient deux électrodes en platine de 1 centimètre de largeur sur 5 centimètres de longueur, et parallèlement l'une à l'autre à 1 centimètre de distance ; cet appareil pouvait être traversé par un courant électrique, tout en étant mis sous le récipient d'une machine pneumatique. On a pu opérer ainsi successivement, l'appareil étant placé dans le vide et dans l'air. On a eu pour les effets de polarisation provenant de l'action de l'oxygène et de l'hydrogène sur le platine :

NOMBRE des couples de la pile.	Appareil placé dans le vide. FORCE ÉLECTROMOTRICE			Appareil placé dans l'air. FORCE ÉLECTROMOTRICE			OBSERVATIONS.
	des couples seuls.	des couples, plus de l'appareil.	de l'appareil.	des couples seuls.	des couples, plus de l'appareil.	de l'appareil.	
2	millig 181,50	95,50	86,00	milligr 185,50	89,75	95,75	Lorsqu'on opère dans le vide, les gaz commencent à se dégager autour des lames même avec deux couples ; mais les déterminations de la force électromotrice quand le voltamètre est dans le vide laissent à désirer, car l'intensité électrique est tantôt plus forte, tantôt plus faible.
4	363,75	268,00	95,75	370,25	270,00	100,25	
6	547,50	440,00	107,50	552,00	440,75	112,25	
8	729,00	615,00	114,00	735,50	621,00	114,50	
10	905,50	791,00	114,50	919,00	802,00	114,00	

On peut s'assurer, d'après les nombres inscrits sur ce tableau, que l'action de la pile a augmenté pendant tout le cours de l'expérience, et que tous les résultats ne sont pas comparables entre eux ; mais on reconnaît néanmoins que la polarisation a peu varié. Afin de s'assurer de nouveau du changement qui peut s'opérer par la rentrée de l'air pendant que la pile fonctionne à intensité électrique égale, et l'appareil étant dans le vide, on a recommencé les déterminations avec deux et dix couples ; on a eu :

NOMBRE des couples.	L'appareil étant dans le vide. FORCE ÉLECTROMOTRICE			L'air rentrant dans le récipient. FORCE ÉLECTROMOTRICE		
	des couples seuls.	des couples, plus de l'appareil.	de l'appareil.	des couples seuls.	des couples, plus de l'appareil.	de l'appareil.
	millig	millig	millig	millig	millig	millig
2	185,50	87,0	98,50	185,50	90,0	95,50
10	916,00	794,0	122,00	916,00	802,0	114,00

Ainsi, dans ce cas, la différence est en faveur de l'appareil placé dans le vide, et ce résultat vient à l'appui de ce fait cité plus haut, que, lorsqu'on opère dans l'air, le gaz oxygène qui reste dissous dans l'eau dépolarise en partie la lame couverte d'hydrogène, ce qui n'a pas lieu dans le vide.

Du reste, il est nécessaire de faire remarquer que, lorsqu'on opère dans le vide, la force électromotrice du système est très-variable, et que l'aiguille de la balance ne reste pas stationnaire à sa position d'équilibre ; elle oscille sans cesse à droite et à gauche, et les nombres inscrits dans les tableaux précédents ne sont donnés qu'en examinant le poids qui permet à l'aiguille d'effectuer des écarts égaux, tantôt d'un côté, tantôt d'un autre. Cet effet est dû à ce que les deux lames de platine étant très-proches l'une de l'autre,

dans le vide, les bulles gazeuses dues à la décomposition électrochimique mélangent rapidement les couches liquides et modifient un peu la force électromotrice, une partie de l'effet obtenu étant dû, ainsi qu'on l'a vu plus haut, aux gaz qui sont dissous par les couches liquides qui environnent les lames. Aussi ces déterminations n'ont pas toute l'exactitude désirable, et permettent seulement de conclure que la polarisation, quoique à peu près la même, est plutôt un peu plus grande dans le vide que dans l'air.

L'effet qui se manifeste dans cette circonstance est plus appréciable quand on opère avec un couple simple, zinc amalgamé et platine, plongé dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique et dont on cherche la force électromotrice en le plaçant successivement dans le vide et dans l'air. Afin d'éviter que pendant l'opération le zinc dissous ne vienne en contact avec la lame de platine et ne diminue l'intensité du courant, on a formé ce couple avec un cylindre creux, en zinc amalgamé, plongeant dans un vase en verre, et la lame de platine formant le pôle négatif a été placée dans un diaphragme poreux, plongeant dans le même vase; la même dissolution d'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ a été placée dans les deux cellules. Le diaphragme cylindrique avait 12 centimètres de hauteur et 5 centimètres de diamètre; le zinc annulaire extérieur avait 13 centimètres de hauteur, et la lame de platine avait 4 centimètres de largeur et 12 centimètres de hauteur.

En établissant les communications entre les deux lames et les fils des bobines de la balance électromagnétique, on a eu, dans les premiers instants, un courant électrique donnant près de 80 milligrammes d'action, mais qui a diminué bientôt graduellement, par suite de la polarisation de la lame de platine. Au bout d'un quart d'heure, l'action a été de $53^{\text{millig}},50$; en plaçant le couple dans le vide, le courant a diminué immédiatement d'intensité, et est

arrivé à donner 38^{millig},50; en faisant rentrer l'air, le courant a augmenté, et a donné de nouveau 52 milligrammes.

Cette diminution dans l'intensité d'un couple quand on opère dans le vide, a été remarquée dès les premiers temps de la découverte de la pile. On avait pensé que l'action de l'oxygène sur le zinc était la cause de l'augmentation d'effet dans l'air; mais (1), d'après les faits cités précédemment, page 224, on reconnaît aisément que le phénomène est dû à un effet de dépolarisation, et tient à ce que l'action de l'oxygène de l'air, sur une partie de l'hydrogène transporté sur la lame négative de platine, opère une dépolarisation partielle, et ne permet pas au courant inverse de s'effectuer avec autant d'intensité. M. Viard (2) est arrivé à la même conclusion par des expériences faites d'une autre manière.

Dans l'expérience qui est citée ici, cette dépolarisation est représentée par $52 - 38,5 = 13,5$, et est près de $\frac{1}{3}$ de l'effet total de polarisation; ainsi, la polarisation dans l'air a été de $\frac{1}{3}$ moins forte que dans le vide.

Cependant cet effet est très-variable, et l'expérience a montré que, lorsqu'on opère sur une masse d'eau peu considérable, et qu'il s'est dégagé pendant longtemps de l'hydrogène, l'action de l'air semble à peine différente de celle que l'on observe dans le vide; dans ce cas, en effet, le liquide se trouve privé d'oxygène.

Il a été facile de se convaincre que telle était l'explication de l'effet produit, et que le zinc n'éprouvait aucun changement lors des variations d'intensité du couple : il a suffi de placer un couple à courant constant, à sulfate de cuivre ou à acide nitrique, dans le vide et dans l'air, et l'on n'a trouvé alors aucune différence appréciable dans l'intensité électrique du courant produit dans les deux cas; en

(1) *Archives de l'Électricité* (supplément à la *Bibliothèque universelle de Genève*), tome II, page 82.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVI, page 129

effet, ces couples ne présentant aucune trace de polarisation, toute différence doit cesser de se produire.

Le nombre 38,5, obtenu avec le couple simple zinc amalgamé platine placé dans le vide, étant la différence entre l'action électromotrice du zinc et celle de l'hydrogène transporté électrochimiquement sur le platine, il suffirait de connaître l'une des deux forces électromotrices pour en déduire l'autre; mais, d'après ce procédé, on pourrait craindre que ce nombre n'exprimât pas la différence des forces électromotrices avec certitude; on a opéré alors en faisant passer dans ce couple simple un courant électrique à l'aide d'un nombre variable d'éléments de 1 à 10, de façon que l'hydrogène se dégageât sur le platine; en le plaçant dans le vide, on a eu :

NOMBRE des couples de la pile.	FORCE ÉLECTROMOTRICE		
	de la pile.	de la pile, plus du couple simple.	du couple simple, zinc-platine.
	millig	millig	millig
1	97,75	138,0	40,25
2	198,00	237,0	39,00
4	391,50	430,0	38,50
6	588,00	627,0	39,00
8	785,50	825,0	39,50
10	982,50	1023,0	40,50

On voit qu'entre ces limites d'intensité la force électromotrice du couple simple a peu varié, et qu'elle a été en moyenne de 39,45. En prenant immédiatement après l'opération l'action exercée par le couple simple, on a trouvé le nombre 48 milligrammes. Si cette valeur n'est pas comprise entre 38 et 40, cela tient sans doute à ce que l'appareil seul n'agit pas assez fortement pour polariser autant la lame négative qu'un courant plus énergique.

Nous avons vu précédemment qu'en opérant avec des voltamètres à deux lames d'or ou de platine, on obtenait des effets beaucoup plus variables : cela tient probablement à ce que la polarisation due au gaz oxygène offre plus de variations que celle qui est produite par l'hydrogène, par ce motif que l'oxygène peut être ozoné, qu'il peut former de l'eau oxygénée, et que par conséquent il donne lieu à des réactions sur les électrodes ou sur le liquide ambiant, lesquelles sont suivies d'effets électriques.

Il a été facile dans le courant de l'expérience précédente, et ainsi qu'on le verra plus loin, de déterminer le nombre qui représente la force électromotrice du zinc amalgamé ; on a trouvé 78,25 pour ce nombre. Il résulte de là que la différence qui existe entre cette valeur et 39,45, c'est-à-dire 38,80, représente la force électromotrice du platine couvert d'hydrogène : ainsi, pour un couple simple zinc amalgamé platine, la force primitive diminue de moitié environ quand la lame de platine négative est polarisée complétement.

Il résulte des expériences que nous avons rapportées précédemment, qu'il n'est pas possible d'exprimer d'une manière simple les forces électromotrices des métaux recouverts de gaz oxygène et hydrogène par voie électrochimique, puisque les effets varient avec l'étendue de la lame de métal, sa nature et l'intensité du courant qui traverse le circuit. Néanmoins je rapporterai les résultats des expériences faites avec des lames de 10 centimètres carrés, plongées dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ et en opérant avec une pile de 8 à 10 éléments de Bunsen ; ces nombres seront invoqués un peu plus loin pour des déterminations de forces électromotrices.

On a trouvé :

	Forces électromotrices.
Platine couvert électrochimiquement d'hydrogène....	37,62
Dans l'eau acidulée au $^1/_{10}$e.	

	Forces électromotrices.
Platine couvert électrochimiquement d'oxygène..... Dans l'eau acidulée au $^1/_{10}{}^e$.	53,56
Plat. couvert d'oxygène dans l'ac. azotique ordinaire.	9,00

Mais, ainsi que je l'ai déjà dit, ces nombres sont fort variables, car avec cette lame de platine et cette intensité, les deux lames couvertes d'hydrogène et d'oxygène équivalent à $37,62 + 53,56 = 91,18$, c'est-à-dire qu'elles ont une force électromotrice un peu moindre que celle de 1 élément de Bunsen, tandis que l'on a trouvé plus haut 130 et même 150 pour des fils de platine très-petits et jusqu'à 200 avec des fils d'or.

On voit également que pour cette intensité électrique, et les lames employées, la polarisation de l'hydrogène étant 1, celle de l'oxygène est 1,42; ces proportions sont différentes de celles indiquées antérieurement par les physiciens que nous avons cités, page 220.

En opérant avec d'autres lames métalliques de même grandeur plongées dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{20}$, on a eu pour l'intensité électrique correspondant à 10 couples de Bunsen :

MÉTAUX.	FORCES ÉLECTROMOTRICES.			
	Action des couples simples formés par les différents métaux associés au zinc amalgamé et après polarisation.	Forces électromotrices des différents métaux plongés dans l'eau acidulée.	Force électromotrice de la lame négative des couples augmentée de l'effet dû à la polarisation de l'hydrogène.	Effet dû à la polarisation des lames métalliques par l'hydrogène.
	millig			
Or..	29,87	»	48,88	48,88
Platine.	35,37	»	43,38	43,38
Argent.	28,50	10,50	50,25	39,75
Mercure.	17,50	21,50	61,25	39,75
Cuivre.	24,25	27,00	54,50	27,50
Zinc amalgamé.	— 2,00	78,75	80,75	2,00
Zinc pur non amalgamé.	2,00	77,00	76,75	— 1,75

Les nombres de la deuxième colonne ont été trouvés directement comme dans l'expérience précédente, et donnent l'action comparative des couples simples formés en plongeant le zinc amalgamé et l'un de ces métaux dans l'eau acidulée au $\frac{1}{20}$, quand la polarisation par l'hydrogène est complète. Ceux de la troisième colonne ont été obtenus par le procédé qui sera décrit plus loin. Les nombres de la quatrième colonne sont la différence des nombres de la deuxième et du nombre 78,75, qui exprime la force électromotrice du zinc amalgamé qui a servi aux expériences, ou la puissance du couple zinc amalgamé platine avant toute polarisation; enfin ceux de la cinquième ont été obtenus en retranchant les nombres de la troisième colonne de ceux de la quatrième: ils représentent les effets de la polarisation des métaux par l'hydrogène seul.

On voit d'après ce tableau que la polarisation de l'or par l'hydrogène est plus forte que celle du platine, et ainsi que cela résultait des expériences faites précédemment; mais le nombre 43,38 que cette nouvelle lame de platine a donné

est plus fort que les nombres 37, 62 et 38, 80 obtenus plus haut. Ce résultat confirme ce que nous avons dit page 237, et montre combien le phénomène de polarisation est variable, puisque des lames différentes de ce métal donnent des résultats divers.

L'argent et le mercure se comportent comme se polarisant à un degré plus faible que les deux métaux précédents; le zinc amalgamé a une faible polarisation, mais le nombre négatif que l'on a trouvé pour le zinc pur montre que ce métal est moins attaqué quand il est placé au pôle négatif d'un couple, à moins que l'action chimique exercée par le liquide ambiant n'empêche que le gaz hydrogène ne s'attache à la surface et ne s'oppose à la polarisation; s'il en était ainsi, il ne devrait pas y avoir de polarisation, et le nombre — 1,75 proviendrait des erreurs que l'on peut avoir en opérant par ce procédé.

Les gaz autres que l'oxygène et l'hydrogène, et même des corps solides et liquides transportés sur les électrodes, donnent des effets de polarisation du même genre; mais comme ces substances se présentent rarement dans les décompositions électrochimiques, on a peu d'occasions de les observer. Cependant le chlore pouvant être obtenu facilement par la décomposition électrochimique des chlorures ou de l'acide chlorhydrique, j'ai pensé qu'il serait intéressant d'examiner par ce procédé d'expérimentation quels seraient les effets auxquels il donnerait lieu. Pour cela on a placé dans l'appareil à cellules, d'un côté de l'acide chlorhydrique pur, et de l'autre de l'acide azotique; deux lames de platine ont été plongées dans les liquides, et on a fait passer un courant électrique au travers de l'appareil, en rendant la lame plongée dans l'acide azotique négative, et l'autre positive. Comme la décomposition électrochimique amène du chlore seul sur la lame positive et que l'hydrogène transporté dans l'acide azotique est absorbé par ce liquide, si l'on observe un effet de polarisation, il est entièrement dû à la présence du chlore au pôle positif.

On a eu avec des courants de diverse intensité :

NOMBRE des couples de la pile.	FORCE ÉLECTROMOTRICE			
	des couples seuls.	des couples, plus de l'appareil à cellules.	de l'appareil seul.	due à la polarisation de la lame négative.
	millig	millig	millig	millig
1	91,0	141,5	50,5	2,0
2	179,0	229,0	50,0	2,5
4	355,5	401,5	46,0	6,5
6	526,5	568,5	42,0	10,5
8	703,5	745,0	41,5	11,0
10	874,5	917,0	42,5	10,0

Après l'expérience, l'appareil seul a donné une action représentée par 52,50, et due à la réaction des deux acides l'un sur l'autre; les nombres de la quatrième colonne indiquant l'action de l'appareil sous l'influence du courant, pour avoir l'effet de la polarisation, ou l'action du courant secondaire inverse qui prend naissance, il faut retrancher ces nombres de 52,5; c'est ainsi qu'ont été obtenus les nombres de la cinquième colonne.

On doit dire qu'en opérant surtout avec 6, 8 et 10 couples, l'action de la pile et celle de l'appareil ont été sans cesse en diminuant, ce qui indique dans chaque expérience une polarisation plus grande de la lame de platine positive à mesure que l'appareil fonctionne; mais si l'on agite un peu la lame, immédiatement l'action augmente d'intensité et atteint une valeur qui est à peu près la même pour chaque intensité électrique.

MM. Lenz et Sawelgev avaient annoncé que le chlore n'avait aucune action polarisante, M. Beetz lui avait donné une valeur à peu près moitié de celle de l'hydrogène, tandis que ces résultats prouvent que la polarisation due à la présence de ce gaz est très-faible pour des courants électriques de peu d'intensité, mais sensibles; aussi, lorsqu'on opère

avec l'appareil seul a-t-on un couple à deux liquides, dont l'action est sensiblement constante. Pour des intensités électriques plus énergiques, la polarisation est bien appréciable.

Cette faible polarisation donnée par le chlore tient peut-être à la solubilité de ce gaz, et l'on expliquerait ainsi comment lorsqu'on n'agite pas la lame positive, la polarisation augmente; en effet, la couche qui environne le platine étant saturée de chlore, il faut renouveler le liquide autour de la lame pour que le chlore puisse se dissoudre; il est possible cependant que les effets de polarisation dus au chlore transporté électrochimiquement puissent être compliqués par l'action de la faible couche liquide saturée de chlore et qui entoure la lame positive sur l'acide chlorhydrique qui se trouve en contact avec elle.

Nous devons faire une observation importante en terminant l'exposé de ces recherches sur la polarisation électrochimique des lames métalliques : Lorsqu'une lame de platine ou d'or est couverte d'hydrogène par voie électrochimique, elle agit par rapport au liquide ambiant comme le ferait une lame d'un métal oxydable, et prend l'électricité négative au moment où se manifeste le courant secondaire inverse qui suit l'action électrique primitive; si cette lame de platine ou d'or est couverte d'oxygène obtenu dans les mêmes conditions, elle agit à la manière d'une surface conductrice enduite d'une couche d'un peroxyde, comme le peroxyde de plomb ou de manganèse par exemple, et donne l'électricité positive lors de la production du courant secondaire : de la somme de ces deux effets résulte le courant secondaire observé par Ritter, et qui est en sens inverse du courant initial produisant ces dépôts électrochimiques. Mais comment expliquer que ces deux actions sont indépendantes l'une de l'autre, et peuvent se produire dans le vide, hors de la présence de l'air extérieur? Lorsque, par exemple, la lame polarisée par de l'hydrogène condensé à sa surface est plongée dans l'eau et placée sous le récipient d'une ma-

chine pneumatique, l'action électrique ne peut résulter de la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air dissous dans l'eau, puisque ce dernier gaz diminue plutôt l'action de la lame polarisée, qui n'est à son maximum qu'en l'absence de l'air; et, ainsi qu'on l'a vu plus haut, l'explication donnée pour rendre compte des effets de la pile à gaz ne saurait donc être admise ici. On ne saurait non plus admettre que les lames se chargent à la manière des condensateurs, car il est de toute évidence que les effets de polarisation tiennent uniquement à la présence des gaz condensés sur les lames, et que lorsqu'on vient à enlever ces matières, immédiatement toute trace de polarisation disparaît. On doit donc admettre que ces effets tiennent à une action chimique qu'il est très-difficile de définir, ou bien à une action de présence, comme les phénomènes chimiques nous en offrent des exemples. Du reste, le dégagement de l'électricité qui a lieu au contact de deux dissolutions d'un même sel et inégalement saturées, est due probablement à une action du même genre.

Le transport des autres gaz ou d'autres substances à la surface des lames métalliques conduit à des résultats du même genre et fait naître les mêmes réflexions.

§ III. — Comparaison des forces électromotrices des couples voltaïques.

Forces électromotrices à diverses températures.

D'après ce que nous avons vu, il suffit d'évaluer l'action produite par un couple voltaïque sur la balance électromagnétique pour avoir un nombre proportionnel à sa force électromotrice; mais avant d'indiquer les effets obtenus, il est nécessaire de montrer quelles sont les différentes causes qui peuvent faire varier cette force électromotrice, et dans quelles conditions on doit se placer pour avoir des nombres comparables entre eux.

Quand il y a polarisation, on a vu que la pression extérieure avait une influence sur l'intensité de la pile, mais comme on a cherché à se mettre à l'abri de cet effet secondaire, ou même à en évaluer l'influence, nous ne reviendrons pas sur ce qui a été dit plus haut.

En général, quand on évalue la force électromotrice d'un couple à courant constant avec la balance, on obtient un nombre qui diminue un peu à mesure que le couple fonctionne; cette diminution est loin d'être aussi forte qu'en étudiant l'intensité du courant avec d'autres appareils, car dans le dernier cas, la résistance du circuit changeant par suite des variations de température ou d'autres causes, les effets que l'on observe tiennent et aux changements de résistance et aux variations de force électromotrice. Mais comme, avec la balance électromagnétique, les variations de résistance ne sont pas appréciables (*voir* page 210), on n'observe que les changements dus à la force électromotrice. En opérant avec un couple à acide nitrique, donnant à peu près 98 ou 100 milligrammes d'effet, on trouve une diminution de 2 milligrammes environ après une action de plusieurs heures; mais si alors on change l'eau acidulée qui entoure le zinc, l'intensité du couple revient la même qu'au commencement de l'expérience. Ce résultat indique que la diminution de force électromotrice tient à l'altération du zinc et à l'action de la couche liquide qui entoure ce métal, sur la dissolution ambiante; si l'on a donc soin d'opérer dans les premiers instants de l'effet des couples, on a des nombres qui sont indépendants de ce changement.

Il était essentiel d'examiner encore, avant d'aller plus loin dans ces recherches, comment les variations de température pouvaient modifier les forces électromotrices des couples. On sait très-bien que si on élève jusqu'à 100 degrés la température d'un couple à courant constant, à sulfate de cuivre ou à acide nitrique, son énergie augmente beaucoup; mais comme sa résistance diminue et devient

même près de trois fois moindre qu'à o (1), il est important d'examiner si l'augmentation d'intensité ne tient pas uniquement à la variation de résistance, et si la force électromotrice elle-même ne vient pas à changer.

Pour montrer entre quelles limites variaient les forces électromotrices, on a d'abord disposé un couple de Bunsen, dont le vase poreux cylindrique avait 12^c,5 de hauteur sur 5 centimètres de diamètre, de façon que l'on pût agir rapidement à la température de o degré, puis à une température élevée. Pour cela on avait préparé à l'avance des liquides dont on avait maintenu la température constante, et on a opéré avec le même diaphragme et les mêmes électrodes; on a placé successivement le couple au milieu d'un bain réfrigérant et d'un bain dont on a élevé la température. On a opéré d'abord avec une boussole des sinus et un rhéostat, c'est-à-dire avec la première méthode de détermination des forces électromotrices citée page 203; on a eu :

TEMPÉRATURE DU COUPLE.	FORCE électromotrice.	RÉSISTANCE.	DÉVIATION de la boussole sans le rhéostat.
La température de l'eau acidulée est — 0,5. Celle de l'acide azotique o........	0,2391	0,8118	38°.15′
La températ. étant 92 degrés.	0,2217	0,1873	43. 1,5

Ainsi à o l'effet du couple a été plus faible qu'à 92 degrés, puisque sans le rhéostat, et avec le seul fil de la boussole, la déviation a varié de 38° 15′ à 43° 1′,5; mais cette augmentation d'action est due à une diminution de résistance, car le calcul donne une résistance beaucoup moindre et une force électromotrice également moindre.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVII, page 285.

Mais ce procédé d'expérimentation n'étant pas assez certain, il était nécessaire d'avoir recours au procédé employé dans ce travail, lequel donne, comme on l'a vu, des résultats indépendants de la résistance des circuits.

On a placé alors un couple de Grove dans un vase rempli d'eau dont on a fait varier la température depuis 14 jusqu'à 90 degrés. La lame positive employée a été faite successivement en zinc amalgamé et en zinc pur fondu; on a eu :

		Force électromotrice.
		millig
A 14° de température.	Couple à zinc ordinaire.	94,00
	Couple à zinc amalgamé.	97,75
A 90° de température.	Couple à zinc ordinaire.	98,00
	Couple à zinc amalgamé.	102,00

La force électromotrice a donc augmenté de près de 0°,04 de sa valeur, au lieu de présenter une diminution comme dans l'expérience précédente avec le couple de Bunsen.

Mais dans ce couple, comme dans tous les couples à deux liquides et ainsi qu'on le verra plus loin, l'action des dissolutions l'une sur l'autre intervient dans la manifestation de l'effet électrique, et il est nécessaire d'examiner si l'augmentation d'intensité électrique tient au changement produit sur les lames métalliques, ou bien à celui qui peut s'opérer au contact des dissolutions. Pour séparer les deux actions, on a disposé un couple à acide nitrique, comme le représente la *fig.* 2, et de façon que l'élévation de température portât seulement sur le zinc et sur une partie de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Pour cela on a placé dans une capsule de porcelaine M un peu profonde, la lame de zinc Z, et de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$; à côté a été mis un vase en verre AB, également rempli d'eau acidulée, et communiquant à la capsule à l'aide d'un siphon. Dans ce vase plongeait un diaphragme poreux contenant de

l'acide azotique et une lame de platine P. Il est évident, d'après cette disposition, qu'on a pu élever la température du liquide de la capsule et de la lame de zinc sans faire varier celle des liquides et du platine qui se trouvent à l'intérieur, car le siphon s'oppose au passage du liquide échauffé de l'autre côté.

En opérant à plusieurs reprises avec des lames de zinc ou de cuivre, comme métal oxydable, puis plongeant successivement la lame Z de la capsule renfermant le liquide échauffé jusqu'à l'ébullition dans le vase extérieur AB contenant le même liquide à 12 degrés de température, on n'a trouvé que des différences à peine appréciables entre les effets, et indiquant que s'il y a un changement dans la force électromotrice quand la température augmente entre zéro et 100 degrés, elle est à peine représentée par une diminution d'effet exprimée par une fraction de milligramme, et n'atteint pas $\frac{1}{200}$ de la valeur de cette force électromotrice; il résulte de là que l'augmentation trouvée précédemment tient en grande partie à l'effet produit au contact de l'acide azotique et de l'eau acidulée du couple employé. Cependant cette constance dans l'indication de la force électromotrice ne permet pas d'assurer que la force électromotrice produite au contact de la dissolution et du métal n'éprouve pas une faible diminution de 1 à 2 centièmes de sa valeur quand la température varie de 12 à 90 degrés; car, d'après la disposition précédente, et par l'intermédiaire du siphon au contact de l'eau acidulée chaude et de l'eau acidulée froide, il se produit un effet électrique d'après lequel le premier liquide est négatif. Si donc on observe le même effet dans l'expérience précédente, à chaud et à froid, la seule conclusion rigoureuse qu'on en peut conclure, est que l'action électrique résultant du contact de l'eau acidulée froide et de l'eau acidulée chaude compense la diminution de force électromotrice du métal échauffé. Mais, en tout cas, quel que soit l'effet produit, il reste évident que la

force électromotrice d'un métal plongé dans un liquide peut être considérée comme constante, si l'on opère entre des limites de température très-peu éloignées.

Il est à remarquer que l'action chimique exercée par l'eau acidulée de ce couple sur le zinc varie avec la température. Ainsi, à 100 degrés, le zinc ordinaire est attaqué avec violence, et le zinc amalgamé, qui à la température ordinaire ne donne pas de gaz, produit un dégagement d'hydrogène. On voit donc que les variations dans les intensités des actions chimiques exercées sur un même métal ne sont pas en rapport avec les changements qui peuvent survenir dans la tension électrique du couple dont il fait partie, puisque la force électromotrice de ce couple éprouve à peine de changement. Il résulte de ces expériences qu'en tenant compte des différentes causes qui donnent lieu au dégagement de l'électricité dans un couple voltaïque et en opérant à des températures différentes de quelques degrés seulement, les nombres exprimant les forces électromotrices sont les mêmes, et par conséquent sont toujours comparables entre eux.

Action des dissolutions les unes sur les autres.

On vient de voir que, dans les couples voltaïques, l'action des liquides entre eux avait une grande influence sur l'intensité du courant; cette influence est beaucoup plus grande qu'on pourrait le supposer, et, dans les piles à deux liquides, l'effet qui en résulte forme une partie notable de l'effet total observé.

Mon père a toujours insisté dans ses travaux sur l'action de deux dissolutions l'une sur l'autre (1), et dernièrement (2) il a montré que dans la terre les actions mutuelles des

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XLI, page 1, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLII, page 385.

(2) Becquerel et E. Becquerel, *Traité d'Électricité* en 3 volumes, 1856, tome III, page 394



liquides de composition différente donnent lieu à des dégagements continuels d'électricité : c'est même en se servant pour la première fois des couples à deux liquides, et en employant autour de l'électrode négative une dissolution métallique de sel de cuivre, qu'il découvrit, en 1829, les piles à courant constant, inexactement attribuées à d'autres, et dont l'usage depuis a pris tant d'extension (1). En effet, d'après la disposition adoptée, l'électrode négative étant dépolarisée, puisque l'hydrogène réduit le sel de cuivre, il n'y a plus de motif pour que le couple diminue d'intensité, tant que les dissolutions restent les mêmes. Plus tard (2), mon père, en étudiant l'action des dissolutions les unes sur les autres, fut conduit à la construction de la pile à gaz oxygène, qui porte son nom, et qui est formée de deux liquides, acide azotique et dissolution de potasse caustique, séparés par une cloison perméable, et dans lesquelles plongent des lames de platine ou d'or. Dans ce cas, il est bien évident que l'action chimique des deux dissolutions est cause du dégagement d'électricité, puisque les lames métalliques placées de chaque côté sont inoxydables.

Les effets obtenus avec des piles composées de cette manière par deux liquides différents, ou même par des liquides semblables à diverses températures, et des lames de platine ou d'or, ont été étudiées depuis cette époque par différents physiciens, parmi lesquels nous citerons M. Grove (3) et M. Matteucci; ce dernier (4) a montré qu'en variant la nature des dissolutions on obtenait des effets plus ou moins énergiques. Ainsi, par exemple, en remplaçant la potasse par du persulfure de potassium dans le couple à gaz oxy-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XLI, pages 21 et 29 (1829).

(2) Becquerel, *Traité d'Électricité* en 7 volumes, tome III, page 292, et tome V, première partie, page 215 (1835).

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. VIII, p. 567.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXIV, page 281.

gène, l'oxygène, transporté sur le platine dans la case négative, est enlevé, la polarisation par l'oxygène est détruite, et l'intensité du couple est augmentée; d'un autre côté, l'action chimique des deux dissolutions est plus énergique.

Pour déterminer les forces électromotrices exercées par deux dissolutions l'une sur l'autre, on a placé dans un vase cylindrique de 25 centimètres de hauteur et de 15 centimètres de diamètre, un diaphragme poreux cylindrique de même hauteur et de 6 centimètres de diamètre; dans l'intérieur de ce diaphragme se trouvait un des liquides actifs, tels que de l'acide azotique, du sulfate de cuivre, etc.; à l'extérieur on a mis l'autre liquide, et dans chacun d'eux on a plongé une large lame de platine ou d'or, ou d'un des métaux indiqués plus loin. Aussitôt que le couple commence à agir sur la balance électromagnétique, comme le courant polarise en général l'une ou les deux lames, l'action diminue d'intensité; le moyen le plus sûr pour obtenir un nombre indépendant de la polarisation consiste à employer pour électrodes des lames de platine de plusieurs décimètres carrés de surface, préalablement lavées à l'acide nitrique et portées au rouge, puis, à l'aide d'un transmetteur, à fermer le circuit et à déterminer le poids nécessaire pour équilibrer la balance électromagnétique, et cela dans les premières secondes du passage du courant. Si l'on répète l'expérience un grand nombre de fois en ayant soin d'élever au rouge la température des lames, et en plaçant à l'avance sur le plateau de la balance les poids nécessaires pour l'équilibrer, on arrive à des nombres qui ne diffèrent plus de $\frac{1}{2}$ milligramme; et comme, en raison même de l'énorme résistance du courant, il ne passe dans les premiers instants que peu d'électricité et que les lames de platine sont très-larges, on obtient un effet indépendant du transport des gaz. J'ai employé également plusieurs dispositions pour atteindre le même but, et quoique les résultats obtenus aient été à peu près les mêmes, j'ai donné la préférence à ce procédé d'expérimentation. On a eu de cette manière :

COUPLE.		Lame métallique placée à l'extérieur du diaphragme.	Lame métallique placée à l'intérieur du diaphragme.	Force électromotrice.
Liquides du couple.	Disposition du couple.			
Eau acidulée. Sulfate de cuivre.	A l'extérieur du diaphragme, eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ (eau 9, acide 1). A l'intérieur, eau saturée de sulfate de cuivre.	Platine +	Platine —	millig — 5,50
Eau acidulée. Eau oxygénée.	A l'extérieur, eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$. A l'intérieur, eau oxygénée (à 12 volumes) avec léger excès d'acide sulfurique et peut-être chlorhydrique.	Platine —	Platine +	+ 7,50
Eau acidulée. Chlorure de platine.	A l'extérieur, eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$. A l'intérieur, dissol. saturée de chlorure de platine neutre.	Platine —	Platine +	+ 7,75
Eau acidulée. Acide azotique.	A l'extérieur, eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$. A l'intérieur, acide azotique ordinaire.	Platine —	Platine +	Variable depuis + 19,25 jusqu'à 21 suivant la temp. ambiante.
Eau acidulée. Acide chromique.	A l'extérieur, eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$. A l'intérieur, dissolution d'ac. chromique (eau 1, acide 1).	Platine —	Platine +	+ 27,80
Eau acidulée. Eau chlorée.	A l'extérieur, eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$. A l'intérieur, eau chlorée saturée à 14 degrés de températ.	Platine —	Platine +	+ 37,25
Protosulfate de fer. Eau chlorée.	A l'extérieur, dissolution saturée de protosulfate de fer. A l'intérieur, eau chlorée saturée.	Platine —	Platine +	+ 47,00
Ac. chlorhydrique. Acide azotique.	A l'extérieur, acide chlorhydrique pur et concentré. A l'intérieur, acide azotique pur et concentré.	Platine —	Platine +	+ 52,50
Dissolut. de potasse Acide azotique.	A l'extérieur, dissolution de potasse caustique (eau 400, potasse 100). A l'intérieur, acide azotique ordinaire.	Platine — Or — Argent — Charbon—	Platine + Or + Argent + Charbon+	+ 55,50 + 44,50 + 44,50 + 60,00
Persulfure de potassium. Acide azotique.	A l'extérieur, dissolution de persulfure de potassium (eau 5, sulfure 1). A l'intérieur, acide azotique ordinaire.	Platine —	Platine +	+ 72,50

Ces expériences ont été faites à des températures variables de 14 à 16 degrés, à l'exception de celles dans lesquelles on a employé l'eau acidulée et l'acide azotique, qui ont été répétées très-souvent entre 12 et 17 degrés, et qui ont présenté des nombres variant entre 19,25 et 21, et en général un nombre assez voisin de 20.

On voit que, dans toutes ces expériences, sauf la première, les liquides tels que l'eau acidulée, la potasse, etc., prennent l'électricité négative; avec le sulfate de cuivre, l'effet électrique est inverse. Avec la pile à gaz oxygène (acide nitrique et potasse), l'action varie avec la nature de l'électrode plongée dans la potasse : en employant l'or et l'argent, que la potasse n'attaque pas, l'effet est représenté par 44,5, alors que le platine donne 55,5; ainsi le platine se comporte comme s'il était légèrement attaqué. Si l'on fait attention que la force électromotrice d'un couple de Grove est à peu près 98, et celle d'un couple à sulfate de cuivre environ 58, comme on le verra plus loin, il en résulte que, dans ces couples, l'action des dissolutions entre pour une partie notable dans la production de l'intensité électrique; en effet, avec la première pile, cette action est environ le $\frac{1}{5}$ de celle du couple, et s'ajoute à l'action de l'acide sur le zinc, tandis qu'avec la pile à sulfate de cuivre l'action des liquides n'est que le $\frac{1}{10}$ de l'action totale, et agit en sens inverse de l'action du liquide sur le zinc. D'un autre côté, la pile avec persulfure de potassium et acide nitrique offre l'exemple d'une pile dans laquelle la nature de l'électrode positive influe peu sur l'intensité produite, et où, au contraire, l'action des dissolutions est prépondérante. En effet, ce couple donne une force électromotrice de 72,5 quand les deux électrodes sont en platine; tandis que, si l'on remplace le platine qui est dans le persulfure de potassium par une lame de zinc, l'effet n'augmente que de 13,5, et devient 86,0.

Il y a deux de ces couples avec lesquels il n'est pas né-

cessaire d'opérer rapidement et qui donnent une action constante : ce sont les couples formés par l'action de l'acide azotique sur le persulfure de potassium et celui qui résulte de l'action de l'eau chlorée sur le protosulfate de fer; en effet, les électrodes plongées dans ces liquides se trouvent complétement dépolarisées. Quant au couple acide nitrique et acide chlorhydrique qui avait été employé par M. Grove, il diminue peu d'intensité quoique n'étant pas constant; car si la lame négative est dépolarisée, la lame positive sur laquelle se transporte du chlore présente un effet de polarisation assez faible, mais appréciable.

Les actions exercées par deux liquides s'observent dans toutes les circonstances où deux dissolutions conductrices dissemblables sont en contact; avec l'eau et des dissolutions alcalines ou acides, avec des dissolutions de même sel et inégalement saturées on observe des effets du même genre, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre, et plus ou moins énergiques. Nous n'avons indiqué dans le tableau précédent que les réactions les plus intenses et les forces électromotrices les plus vives; mais, pour les effets observés en employant des dissolutions salines, chaudes ou froides, concentrées ou non, nous renvoyons au Mémoire de mon père, cité plus haut, et principalement à ceux que nous indiquons ici (1).

Si l'on tient compte de l'action de deux dissolutions l'une sur l'autre, d'après le procédé qui vient d'être indiqué, il est facile de distinguer les effets de polarisation qui se reproduisent sur les lames métalliques, tant du côté positif que du côté négatif; on va indiquer comment on y est arrivé, car c'est ainsi que les nombres indiqués page 236 ont été trouvés.

Dans un vase en verre contenant un diaphragme poreux

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLII, page 385; et Becquerel et E. Becquerel, *Traité d'Électricité* en 3 volumes, 1856, t. III, page 394.

de 12^c,5 de hauteur, on a placé successivement dans les deux cellules de l'eau acidulée, de l'acide azotique, ou de l'eau acidulée dans l'une, et de l'acide azotique dans l'autre. On a plongé dans chaque cellule une lame de platine, large de 4 centimètres et haute de 12 centimètres, et on a introduit cet appareil à cellules dans le circuit d'une pile de Bunsen, variable d'éléments de 6 à 10; on a déterminé ensuite la force électromotrice de la pile isolée, puis agissant sur l'appareil, et la différence des deux actions a donné la force électromotrice de l'appareil :

	DISPOSITION DE L'APPAREIL.	NOMBRES des couples de la pile.	FORCE ÉLECTROMOTRICE des couples seuls.	FORCE ÉLECTROMOTRICE des couples plus de l'appareil.	FORCE ÉLECTROMOTRICE de l'appareil.
1re série d'expériences.	Eau acidulée par l'acide sulfurique dans le vase en verre; acide azotique dans le diaphragme. La lame qui plonge dans l'acide azotique communique avec le pôle négatif de la pile.	6	millig 591,50	milligr 557,50	milligr 34,00
		8	788,50	755,00	33,50
		10	987,00	953,00	34,00
2e série d'expériences.	Eau acidulée par l'acide sulfurique au $^1/_{10}$ dans le vase en verre; acide azotique dans le diaphragme. La lame qui plonge dans l'acide azotique communique avec le pôle positif de la pile.	6	585,50	518,00	67,50
		8	778,50	712,25	66,25
		10	972,25	906,00	66,25
3e série.	Acide azotique des deux côtés de l'appareil.	6	682,00	573,00	9,00
		8	775,00	765,00	10,00
		10	968,50	960,00	8,50
4e série.	Eau acidulée dans les deux cellules.	8	766,75	677,00	89,75
		10	961,00	870,00	91,00

La force électromotrice due à la polarisation n'est pas constante, comme on l'a vu, mais, en opérant avec la

même intensité, on peut comparer entre eux les résultats obtenus; si l'on appelle F (ox. eau), et F (hyd. eau) la force électromotrice développée par suite de la présence de l'oxygène ou de l'hydrogène dans l'eau, F (ox. acide) celle que développe l'oxygène sur le platine plongé dans l'acide azotique, et x la force électromotrice qui résulte de la réaction de l'eau acidulée sur l'acide azotique, il est évident qu'on aura pour l'intensité de 10 couples :

1re série d'expér. (1) F (ox. eau) $- x = 34,0$;
2e série d'expér. (2) F (ox. acide) + F (hyd. eau) $+ x = 66,25$;
3e série d'expér. (3) F (ox. acide) $= 8,50$;
4e série d'expér. (4) F (ox. eau) + F (hyd. eau) $= 91,0$.

Car dans la première et la troisième série d'expériences les gaz ne se dégagent que sur l'électrode positive, tandis que dans la deuxième et dans la quatrième série ils se dégagent sur les deux lames. On voit en outre que la polarisation du platine par l'oxygène n'est pas la même dans l'eau et dans l'acide azotique.

La première équation jointe à la quatrième donne

F (hydr. eau) $+ x = 57,0$.

La deuxième équation jointe à la troisième donne

F (hydr. eau) $+ x = 57,75$.

Or, d'après les expériences citées plus haut, page 235, on a vu qu'avec un couple simple zinc amalgamé et platine, la polarisation de l'hydrogène sur le platine était de 39,45 quand le couple à acide nitrique donnait 98,0; la différence 58,55 doit donc exprimer la force électromotrice de l'hydrogène sur le platine augmentée de l'action des liquides. Ce nombre est peu différent des précédents, si l'on fait attention à la variabilité des effets de polarisation et à la valeur de x qui change d'une expérience à l'autre.

En prenant pour valeur de x le nombre 19,75, qui exprime l'action des deux dissolutions déterminées directement, on

a, en moyenne :

F (oxygène eau)......	53,56
F (hyd. eau).........	37,62

Ainsi, la polarisation due à la présence de l'oxygène est plus forte que celle qui provient de l'action de l'hydrogène, et cela dans le rapport de 1,42 à 1.

C'est cette correction, tenant à la valeur de x, qui n'a pas été faite dans les travaux qui ont précédé celui-ci.

Du reste, on doit faire remarquer en terminant ce qui a trait à l'action des dissolutions les unes sur les autres, que les forces électromotrices qui résultent de ces actions changent avec la concentration et la température des liquides et constituent la partie éminemment variable de la force électromotrice des couples, et surtout des couples à deux liquides appelés couples à courant constant. En effet, l'action électrique de ces couples résulte, comme on l'a dit, et de l'action exercée sur les métaux, et de celles qui ont lieu de la part des dissolutions entre elles.

Forces électromotrices dues à l'action des liquides sur les métaux.

Si l'on plonge dans un liquide deux lames métalliques attachées aux extrémités du fil de la balance électromagnétique, que l'une des lames soit faite d'un métal dont on cherche la force électromotrice et que l'autre soit en platine, il se produit un courant électrique faisant dévier la balance. Le poids nécessaire pour ramener l'aiguille en équilibre exprime la différence entre les forces électromotrices exercées de la part du liquide sur les deux lames métalliques; or du côté positif, là où le métal altérable se trouve, le dégagement d'électricité résulte seulement de l'action chimique du liquide, et il n'y a aucune polarisation due à l'oxygène transporté électrochimiquement, car ce gaz sert à l'oxydation du métal du côté négatif; si l'on

emploie une lame de platine comme lame négative, l'action électromotrice est en général nulle, car ce métal n'est pas attaqué; mais aussitôt que le couple fonctionne, l'hydrogène transporté électrochimiquement polarise la lame, et l'intensité du couple diminue. En opérant rapidement et en se servant d'une large lame de platine, préalablement lavée à l'acide azotique bouillant et portée au rouge, on trouve dans les premiers instants un nombre qui est indépendant de la polarisation due à l'hydrogène. Ainsi en remplissant ces conditions, l'expérience donne immédiatement la force électromotrice du liquide sur le métal altérable.

Ce procédé est exact quand on opère avec soin, mais malgré cela j'ai cherché à le contrôler par différents moyens. Si l'on remplace le platine par de l'or, on trouve que dans l'eau acidulée, et dans les liquides qui ne renferment pas de chlore, ces deux métaux se comportent de même, et n'ont pas de force électromotrice bien sensible surtout par rapport à celle des métaux oxydables que l'on étudie; si l'on se sert de dissolutions alcalines, il est nécessaire d'employer l'or, car le platine se comporte comme attaqué par les liquides.

En substituant au platine et à l'or du charbon, on a l'avantage d'avoir une électrode dont la matière agit comme absorbant du gaz hydrogène, et qui permet au courant électrique de conserver la même intensité pendant assez longtemps.

Mon père, dans ses recherches sur le développement de l'électricité par suite du contact des liquides qui humectent des couches de différents terrains, a employé du charbon de sucre très-pur, broyé, puis mélangé de sirop de sucre, façonné en cylindres et ensuite recuit au rouge; on obtient ainsi des conducteurs poreux en charbon très-pur. En employant l'un de ces cylindres comme conducteurs, on a eu dans une expérience avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$:

Couple zinc amalgamé, charb. de sucre, premiers instants 67,50

Idem. Le charbon ayant séjourné plusieurs jours dans l'eau acidulée, sans que le circuit soit fermé.................................... 73,50

Or le couple zinc-platine dans les premiers instants a donné 78,25. Ce résultat indique que lorsque le charbon n'est pas polarisé, ce corps se comporte comme ayant dans l'eau acidulée une force électromotrice représentée par 4,75, c'est-à-dire qu'il tend à prendre l'électricité négative par rapport à ce liquide. D'un autre côté, les expériences qui seront citées plus loin montrent que dans l'acide azotique le charbon, même pur, se comporte comme ayant une force électromotrice représentée environ par 2,0. Comment expliquer la force électromotrice développée par le charbon dans ces deux cas? Dans l'acide azotique on peut bien admettre une légère altération du charbon, mais dans l'eau acidulée il n'est guère possible d'admettre une action de ce genre. Si cela n'a pas lieu, ces effets pourraient peut-être provenir d'une certaine quantité de gaz oxygène absorbé primitivement par le charbon, ou de matières mélangées à sa masse malgré les précautions prises lors de sa préparation. Pour résoudre cette question et savoir si le couple charbon-platine donne dans toutes les circonstances un courant électrique indiquant que le charbon se comporte comme substance altérable, il faudrait faire des expériences directes; quoi qu'il en soit, on ne peut se servir de ce corps comme électrode négative pour déterminer exactement la force électromotrice due à l'action exercée sur l'électrode positive d'un couple.

J'ai cherché à dépolariser l'électrode négative en mettant cette dernière en mouvement au milieu du charbon, comme dans les expériences faites dans un travail que j'ai présenté l'année dernière à l'Académie (1). On a employé la disposition représentée dans le tome XLV des *Annales*, et d'après laquelle l'électrode négative formée par un cy-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLV (1855).

lindre en platine pouvait recevoir autour de son axe un mouvement de rotation doué d'une vitesse de quinze à vingt tours par seconde. Ce cylindre a été mis dans un vase poreux contenant du charbon de sucre broyé, réduit en pâte avec de l'eau acidulée; à l'extérieur du diaphragme on a placé du zinc amalgamé et de l'eau acidulée; le diaphragme permettait donc d'éviter le mélange du charbon au liquide agissant sur le zinc.

En fermant le circuit on a eu un courant qui a bien vite diminué d'intensité par suite de la polarisation du cylindre en platine; mais en mettant ce cylindre en mouvement, le courant a augmenté aussitôt et a donné 73 milligrammes d'action. Ce nombre est inférieur à 78,25, mais il est à peu près le même que 73,5 que donne le charbon de sucre solide; ce résultat est facile à concevoir, puisque le cylindre en platine au milieu de la pâte de charbon fonctionne comme une électrode en charbon.

En répétant ces expériences avec divers liquides, on a constaté un fait qui doit être signalé ici : lorsqu'on a opéré avec une dissolution de potasse caustique (eau 400, potasse 100), le zinc plongeant dans cette dissolution, et le cylindre en platine étant mobile au milieu de la pâte formée par le charbon et ce liquide, on a eu pour les forces électromotrices :

	millig
Le cylindre de platine étant en repos..........	100,00
Le cylindre de platine étant en mouvement.....	85,00
Le cylindre de platine étant en repos..........	99,50

Ainsi le mouvement du platine au milieu de la pâte de charbon alcaline diminue l'intensité du courant, au lieu de l'augmenter comme avec les couples et les dissolutions employées dans le Mémoire cité plus haut; il est possible dans ce cas que le mouvement favorise l'action chimique exercée de la part de la potasse sur le platine et qu'il en résulte une force électromotrice inverse de celle que produit l'action de ce même liquide sur le zinc.

Dans ces recherches, pour déterminer la force électromotrice développée par l'action des liquides sur les métaux, on a employé, en même temps que le premier procédé

indiqué plus haut, le procédé suivant qui permet de faire plus rapidement les expériences. Dans un vase en verre CD, *fig.* 3, on place deux diaphragmes poreux A et B : l'un d'eux contient de l'acide azotique et est destiné à recevoir une lame de platine ; l'autre renferme la dissolution qui doit agir sur le métal altérable et une lame de ce métal ; le vase CD renferme la même dissolution que ce dernier. De cette manière on a un couple à deux liquides séparés par des cloisons perméables et qui fonctionne d'une manière constante, car la dépolarisation de la lame négative a constamment lieu par suite de la présence de l'acide azotique. Le second vase poreux permet, après quelques instants d'action, d'enlever le liquide qu'il contient et de le remplacer par d'autre ; on évite ainsi le changement de nature du liquide qui attaque le métal positif et le mélange de l'acide azotique avec lui lorsque l'on fait plusieurs expériences consécutives.

On commence par déterminer l'effet électrique résultant de l'action des deux liquides l'un sur l'autre, ainsi qu'on l'a dit précédemment ; puis on retranche le nombre obtenu dans cette circonstance de celui qui exprime l'effet du couple. La différence entre ces deux nombres peut être considérée comme représentant la force électromotrice du métal positif seul plongé dans le liquide.

Ce procédé a donné les mêmes résultats que le premier.

Les variations de température en changeant la puissance magnétique des barreaux peuvent s'opposer à ce que les nombres qui expriment les forces électromotrices soient comparables d'un jour à l'autre. Afin d'éviter cette cause d'erreur, on a rapporté tous les nombres à ceux que donne le zinc distillé, puis fondu, non-seulement dans le liquide que l'on examine, mais encore dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$. On a également employé dans chaque cas le zinc amalgamé, quoique ce dernier donne des résultats qui présentent quelques variations et ainsi que nous le verrons plus loin.

MÉTAUX.		EAU DISTILLÉE. FORCE ÉLECTROMOTRICE.		EAU CHLORÉE. FORCE ÉLECTROMOTRICE.		EAU ACIDULÉE par l'acide sulfurique (eau 500, acide 1) FORCE ÉLECTROMOTRICE.	
		Par expérience.	Par rapport au zinc.	Par expérience.	Par rapport au zinc.	Par expérience.	Par rapport au zinc.
Amalgame de potassium	Mercure......... 100 Potassium....... 1	"	"	165,50	152,2	"	"
Zinc amalgamé.	Sans excès de mercure.	"	"	"	"	81,50	104,1
Zinc pur........................		31,50	100,0	108,75	100,0	78,25	100,0
Cadmium........................		"	"	96,00	88,3	61,00	77,9
Plomb...........................		21,00	66,4	81,50	74,9	52,75	67,4
Étain...........................		"	"	82,00	75,4	51,25	65,5
Fer.............................		17,50	55,4	83,00	76,3	50,75	64,9
Aluminium.......................		"	"	"	"	45,00	57,5
Nickel..........................		"	"	"	"	34,00	43,4
Cobalt..........................		"	"	"	"	35,00	44,7
Bismuth.........................		"	"	50,00	45,9	26,00	33,2
Antimoine.......................		"	"	53,00	48,8	26,00	33,2
Cuivre..........................		10,00	31,7	61,00	55,5	26,00	33,2
Argent..........................		A peine sensible.	"	55,25	50,8	9,50	12,1
Mercure.........................		"	"	"	"	"	"
Or..............................		"	"	10,00	9,2	"	"
Platine.........................		"	"	0	0	0	0

EAU ACIDULÉE par l'acide sulfurique (eau 9, acide 1). FORCE ÉLECTROMOTRICE.		EAU ACIDULÉE par l'ac. chlorhydrique (eau 10, acide 1). FORCE ÉLECTROMOTRICE.		DISSOLUTION de potasse caustique (eau 4, potasse 1). FORCE ÉLECTROMOTRICE.		DISSOLUTION de persulfure de potassium (eau 5, sulfure 1). FORCE ÉLECTROMOTRICE.		DISSOLUTION du cyan. de potassium (eau 20, cyanure 1). FORCE ÉLECTROMOTRICE.	
Par expérience.	Par rapport au zinc.	Par expérience.	Par rapport au zinc.	Par expérience.	Par rapport au zinc.	Par expérience.	Par rapport au zinc.	Par expérience.	Par rapport au zinc.
137,32	173,3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
81,75	103,2	82,75	102,1	81,0	103,8	〃	〃	77,0	100,0
79,25	100,0	81,00	100,0	78,0	100,0	13,50	100,0	77,0	100,0
62,75	79,2	66,75	82,4	55,0	70,5	〃	〃	〃	〃
52,75	66,6	53,25	65,7	50,0	64,1	3,50	26,0	〃	〃
52,25	65,9	53,75	66,4	67,25	86,2	〃	〃	17,0	22,1
48,75	61,5	49,75	61,4	50,0?	64,1?	Variab.?	?	29,0	37,6
40,75	51,4	66,75	82,4	85,0	109,0	〃	〃	〃	〃
35,75	45,1	38,75	47,8	24,0?	30,7?	〃	〃	〃	〃
34,75	43,9	37,75	46,6	31,0?	39,7	〃	〃	〃	〃
29,50	37,2	33,00	40,7	36,0	46,2	〃	〃	〃	〃
27,75	35,0	28,75	35,5	48,25	61,8	〃	〃	〃	〃
27,75	35,0	36,75	45,4	33,0	42,3	9,50	70,4	71,0	92,2
17,25	21,8	27,25	33,6	0	0	7,50	56,0	42,0	54,5
25,00	31,6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
0	0	〃	〃	0	0	〃	〃	48,0	62,4
0	0	〃	〃	10,0?	12,8?	〃	〃	0	0

Dans ces diverses réactions, le métal attaqué prend toujours un excès d'électricité négative, et le liquide un excès d'électricité positive; les nombres indiqués dans chaque colonne comme rapportés au zinc pur, le sont par rapport au liquide du couple lui-même.

Ce tableau permet d'examiner comment la nature du liquide actif influe sur la production de l'électricité; on voit que, partout où l'action chimique est vive, le dégagement d'électricité est considérable. Avec le chlore, non-seulement les métaux oxydables ont une force électromotrice assez grande, mais encore le cuivre, l'argent et l'antimoine qui sont attaqués vivement, donnent un courant électrique énergique; l'or même a une force électromotrice assez marquée. L'eau acidulée par l'acide chlorhydrique donne des valeurs qui se rapprochent de celle que présente l'action de l'eau chlorée.

En employant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, on voit que le degré d'acidité a peu d'influence sur la force électromotrice, puisque, sauf pour l'argent, avec de l'eau qui contient $\frac{1}{500}$ d'acide ou $\frac{1}{10}$, les forces électromotrices des métaux sont à peu près les mêmes.

Avec la potasse caustique, l'ordre des métaux, par rapport aux forces électromotrices, se trouve changé. Si l'on fait abstraction du potassium, le métal qui donne la force électromotrice la plus énergique, parmi ceux qui sont cités dans ce tableau, est l'aluminium: son action est supérieure à celle du zinc; mais aussi l'action chimique que la dissolution exerce sur ce métal est très-vive, car on voit un dégagement d'hydrogène se produire comme cela arrive en plongeant une lame de zinc ordinaire dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique. L'antimoine, qui, de même que l'aluminium, peut former un composé acide s'unissant à la potasse, donne également une force électromotrice assez énergique en présence de la dissolution de potasse.

On doit signaler un fait assez curieux que l'on observe

en opérant avec cette dissolution : le fer, le nickel et le cobalt, dans les premiers instants, donnent une action bien marquée; mais, aussitôt que le courant électrique circule, il diminue d'intensité, et ces métaux agissent comme s'ils étaient moins attaqués qu'au commencement de l'opération; en effet, ils deviennent inactifs et présentent les mêmes particularités que le fer passif. Pour faire cesser cet effet, il suffit de plonger les lames métalliques dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Aussi les nombres qui expriment le pouvoir électromoteur de ces métaux, relativement à la dissolution de potasse, sont-ils accompagnés, dans le tableau, d'un point d'interrogation.

Le platine est présenté comme attaqué par la dissolution de potasse; mais on doit observer qu'il y a un point d'interrogation pour indiquer le doute sur cet effet. L'expérience sur laquelle on s'est basé pour admettre cette réaction a été rapportée précédemment : on a vu, en effet, qu'avec la pile à oxygène (c'est-à-dire potasse, acide azotique et platine des deux côtés) l'action surpassait de 10 milligrammes celle obtenue en plongeant de l'or ou de l'argent dans la potasse.

Quant au persulfure de potassium, il donne une faible force électromotriee aux différents métaux, surtout eu égard au courant électrique que peut développer ce liquide, par rapport aux acides.

Il y a deux métaux qui conservent avec tous les liquides employés, sauf avec le sulfure de potassium, les mêmes rapports de force électromotrice: ce sont le zinc et le plomb; l'action de ce dernier est, à peu de chose près, les $\frac{2}{3}$ de celle du zinc.

Il est facile de déduire, d'après ce tableau, la force électromotrice d'un couple simple formé de deux métaux différents, plongés dans un des liquides qui s'y trouvent cités : il suffit de prendre la différence des forces électromotrices relatives à ces métaux. Supposons qu'il s'agisse des forces

électromotrices relatives des couples zinc pur platine et zinc pur cuivre dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$, les effets produits sur la balance seront exprimés par les nombres :

Zinc, platine........	79,25 — 0,00 = 79,25
Zinc, cuivre.........	79,25 — 27,75 = 51,50

Et le rapport des effets sera comme 100 : 65.

Il est bien entendu que ces actions représentent les forçes électromotrices au premier instant et avant toute polarisation; aussitôt que le gaz hydrogène arrive sur la lame négative, cette lame se polarise, et l'intensité du couple diminue, comme il a été établi au commencement de ce travail.

En admettant le nombre 39,45 pour exprimer la force électromotrice du couple zinc amalgamé platine dans l'eau acidulée, quand l'hydrogène a complétement polarisé la surface négative, on voit que ce couple n'aura qu'une force électromotrice qui n'est que la moitié de celle du même couple avant toute polarisation, et un peu plus du $\frac{1}{8}$ de celle d'un élément de Bunsen. Telle est la force électromotrice du couple appelé couple de Smée; le seul avantage que peut présenter une pile de ce genre, est de permettre de rapprocher beaucoup les surfaces et d'avoir une faible résistance à la conductibilité.

Si l'on compare de cette manière les effets dus à différents couples simples plongés dans divers liquides, on trouve qu'il peut y avoir des courants de différents sens avec le même couple, suivant la nature du liquide ambiant : ainsi, le couple antimoine-cuivre, qui dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique donne une action à peine appréciable, dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique donne un courant dirigé dans un sens tel, que le cuivre prend l'électricité négative; dans une dissolution de potasse caustique, l'effet est inverse.

Le cuivre et le plomb, qui, dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, donnent un courant dirigé dans un sens tel que le plomb est négatif, dans le persulfure de potassium donnent un courant inverse, le cuivre étant alors le métal le plus attaqué. Le couple fer et cuivre présente les mêmes effets.

Avec l'or et le platine dans l'eau chlorée, l'or prend l'électricité négative; dans la dissolution de potasse caustique, c'est l'inverse. On pourrait multiplier beaucoup ces exemples, qui prouvent que plus l'action chimique est vive entre un liquide et un métal, plus la force électromotrice est grande, et que, lorsqu'il n'y a aucune réaction appréciable entre les substances et aucun gaz sur leur surface, la force électromotrice est à peine appréciable ou nulle.

Les nombres compris dans le tableau précédent ont été rapportés au zinc distillé, car le zinc amalgamé ne donne pas des résultats aussi constants; si ce métal offre un excès de mercure à sa surface, il conduit à des nombres qui sont un peu supérieurs à ceux que donne le zinc amalgamé sans excès de mercure.

On va indiquer dans le tableau suivant quelques-uns des résultats obtenus avec plusieurs amalgames, et en faisant usage seulement de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ (eau 9, acide 1). Pour agir avec les amalgames, on les a placés dans un diaphragme poreux, imbibé d'eau acidulée, mais essuyé à l'intérieur, afin qu'il n'y ait pas excès de liquide; puis on a fait plonger dans la masse le bout d'un fil de platine, dont la plus grande longueur était soudée dans un tube de verre; en plaçant ensuite ce diaphragme dans un vase plein d'eau acidulée, comme le représente la *fig.* 3, il a été facile d'étudier les effets obtenus avec la balance électromagnétique :

SUBSTANCES.	FORCES électromotrices rapportées au zinc.
Zinc pur fondu	100,00
Mercure distillé	31,55
Zinc amalgamé (sans excès de mercure)	102,55
Id. (autre expérience)	103,84
Id. (avec excès de mercure)	104,85
Amalgame de zinc pâteux (1 zinc, 10 mercure)	101,25
Id. liquide (1 zinc, 20 mercure)	100,75
Id. liquide (1 zinc, 30 mercure)	100,75
Amalgame de manganèse pâteux	109,89
Amalgame de manganèse liquide	110,21
Amalgame d'ammonium pâteux	150,35 (*)
Amalgame de barium pâteux	154,95
Amalgame liquide (avec addition de mercure)	149,06
Amalgame de calcium pâteux	160,19
Amalgame de sodium pâteux (1 sodium, 50 mercure)	172,95
Id. liquide (1 sodium, 100 mercure).	171,96
Id. liquide (1 sodium, 200 mercure).	170,65
Amalgame de potassium (1 potassium, 100 mercure)	173,27
Id. (1 potassium, 200 mercure)	173,27
Id. (1 potassium, 400 mercure)	171,63

(*) L'action diminue rapidement. (Il faut opérer dans les premiers instants.)

Les amalgames de zinc, de sodium et de potassium ont été faits directement; les amalgames de manganèse, d'am-

monium, de barium et de calcium ont été obtenus avec la pile (1).

On reconnaît, à l'inspection de ce tableau, que le zinc amalgamé a donné des résultats un peu différents, suivant qu'il y avait ou non excès de mercure sur la surface du métal. Mais, en général, on doit dire que le zinc pur, ayant une force électromotrice exprimée par 100, le zinc amalgamé solide sans excès de mercure et tel qu'il sert dans les piles, donne un nombre qui est compris entre 102 et 103.

L'amalgame liquide avec $\frac{1}{20}$ et $\frac{1}{30}$ de zinc a présenté un effet légèrement supérieur à celui du zinc pur, et ne dépendant que de la quantité de zinc compris dans le mercure; mais, avec $\frac{1}{10}$ de mercure, l'àction a été plus énergique.

Ces résultats sont un peu différents de ceux qui ont été obtenus par M. Gaugain par la méthode des compensations avec une pile thermo-électrique (2). En effet, M. Gaugain a trouvé que la force électromotrice de l'amalgame liquide de zinc, supérieure à celle du zinc, comme on le sait, reste la même tant que l'amalgame est liquide, mais diminue un peu s'il devient solide.

Je n'ai observé cette augmentation avec la liquéfaction de

---

(1) On a employé la disposition suivante qui donne rapidement ces différents amalgames; dans un vase poreux on place quelques grammes de mercure en relation, au moyen d'un fil de platine, avec le pôle négatif d'une pile de Bunsen de 10 éléments; ce diaphragme plonge dans un vase renfermant une solution concentrée de chlorure de manganèse, de barium, de calcium ou d'ammonium et dans lequel se trouve une large lame de platine communiquant au pôle positif de la pile. Lorsque le diaphragme est suffisamment humecté du liquide, et que l'on verse même quelques gouttes de la dissolution au-dessus du mercure, au bout de quelques minutes on voit l'amalgame se produire et même devenir pâteux; on le lave alors, on le place dans un autre vase poreux, et l'on peut procéder aux expériences sur les forces électromotrices. Cette opération se fait très-bien à la température ordinaire, et si l'on opère avec de petits diaphragmes, la température s'élève pendant que l'action se produit.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XLII, page 430, mars 1856.



l'amalgame qu'en mettant du mercure en excès à la surface des cylindres de zinc distillé. Cette différence dans les résultats provient-elle de ce que les opérations dans l'un et l'autre cas ont été faites avec du zinc de diverses qualités? C'est ce qu'il faudrait étudier.

Quoi qu'il en soit, les résultats précédents prouvent que la force électromotrice du zinc amalgamé n'est pas exprimée par une quantité constante lorsqu'on prend pour unité la force électromotrice due au zinc distillé et fondu.

Les nombres obtenus dans les autres expériences montrent même que, si dans les amalgames la moindre trace d'un métal oxydable donne lieu à une force électromotrice qui se rapproche beaucoup de celle que donnerait le métal isolé si l'on pouvait opérer avec lui, cependant les effets varient suivant la nature des substances. Avec le manganèse, l'amalgame, en se liquéfiant, a présenté une légère augmentation de force électromotrice; le barium a donné un résultat inverse. Le potassium a présenté les mêmes nombres quand sa proportion a été de $\frac{1}{100}$ ou $\frac{1}{200}$, et il a diminué d'action avec $\frac{1}{400}$ de métal seulement. L'amalgame de sodium, au contraire, a augmenté de force électromotrice à mesure que la proportion de métal a augmenté.

Ces résultats demanderaient à être étudiés de nouveau, et c'est ce que je compte faire plus tard; néanmoins ils montrent que la nature de la substance employée a une influence sur les effets obtenus. M. Gaugain, dans la Note citée plus haut, a donné aussi un exemple venant à l'appui de ce qui précède : ainsi, il a vu que le cadmium avait toujours une force électromotrice plus grande que celle de ses amalgames, laquelle varie avec la quantité de métal, et augmente depuis l'instant où il n'existe que des traces de cadmium dans l'amalgame, jusqu'à ce que ce dernier soit solide.

J'ai cherché à faire des amalgames solides de zinc et de sodium, et façonnés en barreau; ces amalgames ont bien présenté une force électromotrice énergique dans les premiers instants, mais l'action a promptement diminué, car le métal alcalin des couches extérieures a été altéré plus vite que les particules métalliques contiguës. Il en a été de même de l'amalgame d'antimoine et de potassium.

On ne peut s'empêcher de reconnaître que l'emploi des amalgames est de la plus haute importance dans la formation des piles voltaïques; si l'on veut avoir des forces électromotrices très-énergiques, il faut faire usage d'amalgames liquides de potassium ou de sodium, et alors la force électromotrice de l'élément positif diminue fort peu à mesure que le métal alcalin s'altère; si l'on veut se servir de couples ordinaires, la propriété remarquable de l'amalgamation du zinc, observée par M. Kempt et utilisée dans toutes les piles, si elle ne donne qu'une légère augmentation de force électromotrice au zinc, permet du moins à l'action chimique de ne se produire dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique et à la température ordinaire, que lorsque le circuit est fermé, ce qui est un grand avantage. Actuellement, l'explication la plus probable du phénomène que présente le zinc amalgamé est celle qui attribue cette différence d'action chimique, non pas à une action attractive du mercure pour l'hydrogène, ni à une uniformité plus grande à la surface du métal, mais bien à une disposition moléculaire particulière provenant de la constitution chimique de l'amalgame lui-même. Il y a un moyen de prouver que cet effet du zinc amalgamé n'est relatif qu'à la température ordinaire; car, en élevant la température du liquide, il arrive un moment où il se dégage du gaz hydrogène à la surface, comme avec le zinc ordinaire dans l'eau acidulée froide.

On a vu précédemment que le platine recouvert d'oxygène par polarisation, agit, par rapport aux liquides des couples, comme prenant l'électricité positive et donnant

lieu à un courant inverse à celui qui prendrait naissance si on opérait avec un métal oxydable. Les peroxydes métalliques jouissent de la même propriété, ainsi que mon père l'a montré le premier en faisant usage du peroxyde de manganèse, et comme l'ont vérifié MM. Schœnbein et de la Rive avec le peroxyde de plomb. Il est possible qu'entre ces substances et le liquide actif il se produise une action analogue à celle qui a lieu entre l'acide azotique ou l'eau chlorée et l'eau acidulée; en tout cas, l'effet électrique produit est dirigé dans le même sens. En opérant avec des lames entourées de peroxydes, et en ajoutant aux résultats obtenus quelques-uns de ceux qui ont été indiqués plus haut à l'occasion de l'action des dissolutions, on peut former le tableau suivant, dans lequel les nombres sont rapportés à la force électromotrice du zinc pur, non amalgamé, prise égale à 100, et agissant en sens contraire.

SUBSTANCES.		FORCE électromotrice, celle du zinc étant — 100.	TEMPÉRATURE.
Liquides en présence de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au 1/10e (eau 9, acid. 1)	Eau oxygénée (à 12 vol. d'oxygène)...	+ 9,46	16°.
	Dissolution saturée de chlorure de platine..........................	+ 9,94	14
	Acide azotique concentré..........	+ 25,60	14
	Acide chromique (1 acide, 1 eau)....	+ 35,13	16
	Eau chlorée saturée................	+ 47,75	14
Peroxydes en présence de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au 1/10e.	Peroxyde de manganèse du commerce.	+ 24,50	14
	Peroxyde de manganèse en couche galvanique sur du platine.....	+ 43,71	14
	Peroxyde de plomb pur en poudre...	+ 60,22	14
	Peroxyde de plomb en couche galvanique sur du platine.............	+ 63,51	14

Avec ces différentes substances employées au pôle négatif, l'acide chromique excepté, non-seulement la dépolari-

sation est complète, mais encore il y a une force électromotrice qui augmente l'intensité des couples; aussi, lorsque ces derniers ont une électrode positive altérable, ils sont à courant constant, si le liquide qui entoure cette dernière conserve la même composition.

L'acide chromique, placé au pôle négatif, a présenté une diminution rapide dans l'intensité du courant, preuve d'une polarisation sur le platine qui plonge dans le liquide; il faut donc opérer, dans ce cas, avec promptitude. Si l'on veut faire usage d'une dissolution de bichromate de potasse, on trouve que la polarisation se manifeste presque immédiatement, comme avec l'eau acidulée par l'acide sulfurique; ainsi, l'acide chromique agit comme corps oxydant doué d'une action assez énergique; mais, à cause de ces effets, cet acide ne doit pas être employé seul dans la construction des piles à courant constant.

Si l'on veut connaître la force électromotrice d'un couple constant formé par un métal oxydable, plongeant dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$, et par du platine entouré d'un des liquides dont il vient d'être question, ou bien de peroxyde, il faut ajouter aux nombres indiqués dans la colonne de l'eau acidulée du tableau de la page 260, et rapportés à l'action du zinc prise égale à 100, les nombres insérés dans le tableau précédent. On reconnaît alors que la force électromotrice la plus grande est celle qui résulte du couple formé de l'amalgame de potassium et de la couche galvanique de peroxyde de plomb, et qui donne 236,78, l'action sur le zinc pur étant 100. Ce couple a donc une force électromotrice qui est presque le double de celle d'un couple de Bunsen.

Forces électromotrices des différentes piles.

Il est facile de comparer entre elles les forces électromotrices de couples quelconques, pourvu que l'on prenne leurs dimensions suffisantes, afin que leur résistance puisse être supposée nulle, par rapport à celle des fils des bobines.

Nous avons opéré pour cela avec des couples dont les vases poreux cylindriques avaient au moins $12^c,5$ de hauteur et 5 centimètres de diamètre. Si l'on opère avec des couples dont l'électrode négative se polarise, il est nécessaire de déterminer leur effet dans les premiers instants, car aussitôt qu'ils commencent à fonctionner, leur action diminue; si, au contraire, l'électrode négative est plongée dans un liquide ou entourée d'un corps qui absorbe l'hydrogène ou bien donnant lieu à une réduction métallique, alors toute polarisation est détruite, et le couple est dit à courant constant; sa force électromotrice, en effet, ne change plus que lorsque la composition des liquides varie; mais, au contraire, les résistances changent, non-seulement en raison de ce motif, mais encore par suite des variations de température dues au passage du courant. Quant à l'électrode positive, elle ne se polarise pas, puisque l'oxygène naissant oxyde sa surface. Ainsi, comme l'a démontré le premier mon père, toute la théorie des piles constantes repose sur la dépolarisation de l'électrode négative. Lorsque ces piles fonctionnent et que l'on a soin de maintenir les liquides à la même composition à l'aide d'un système de siphons, elles conservent la même force électromotrice; si, au contraire, on ne change pas les liquides qu'elles renferment, alors l'action diminue sans cesse depuis l'instant où elles commencent à fonctionner.

Les tableaux indiqués précédemment permettent de comparer les forces électromotrices d'un grand nombre de couples simples ou composés en tenant compte des différents effets qui se manifestent dans leur intérieur. Ainsi il faut avoir égard, 1° à la force électromotrice exercée sur la lame positive; 2° à celle qui se produit sur la lame négative; 3° à l'action des deux liquides l'un sur l'autre, si la pile est à deux liquides.

Lorsque l'on opère avec du platine ou de l'or, en général la force électromotrice de la lame négative est nulle; en ayant recours au tableau de la page 270, qui donne l'ac-

tion exercée sur le platine entouré d'une dissolution ou d'un peroxyde, alors les nombres qu'il renferme comprenant l'effet dû à la réaction des deux liquides, on peut, en ajoutant ces nombres à ceux qui expriment les forces électromotrices exercées sur différents métaux oxydables, avoir la force électromotrice de quelques couples habituellement en usage.

Dans le tableau suivant se trouvent résumés les résultats de plusieurs expériences faites avec quelques piles à deux liquides. On a séparé les nombres exprimant les différentes forces électromotrices, afin de montrer l'influence de l'action des liquides l'un sur l'autre.

DISPOSITION DES COUPLES.	FORCE ELECTROMOTRICE							
	DUE A L'ACTION EXERCÉE SUR L'ÉLECTRODE POSITIVE.		DUE A L'ACTION EXERCÉE SUR L'ÉLECTRODE NÉGATIVE.		DUE A L'ACTION DES DISSOLUTIONS.		DU COUPLE.	
	Par expérience	Par rapport au zinc, dans l'eau acidulée au 1/10°.	Par expérience	Par rapport au zinc, dans l'eau acidulée au 1/10°.	Par expérience	Par rapport au zinc, dans l'eau acidulée au 1/10°.	Par expérience	Par rapport au zinc, dans l'eau acidulée au 1/10°.
Zinc pur; eau acidulée par l'ac. sulfurique au $^1/_{10}$. Platine; acide azotique ordinaire............	74,90	100,00	0	0	+21,00	+28,04	95,90	128,04
Zinc amalgamé; eau acidulée par l'ac. sulf. au $^1/_{10}$. Platine; acide azotique..............	78,00	104,14	0	0	+21,00	+28,04	99,00	132,18
Zinc pur; eau acidulée par l'acide sulfurique au $^1/_{10}$. Cuivre; eau saturée de sulf. de cuivre, non acidul.	74,90	100,00	−15,40	−20,56	− 5,50	− 7,34	54,00	72,10
Zinc amalgamé; eau acidulée par l'ac. sulfurique. Cuivre; eau saturée de sulfate de cuivre..........	78,00	104,14	−15,40	−20,56	− 5,50	− 7,34	57,10	76,24
Zinc; eau acidulée au $^1/_{10}$..................... Platine; dissolution saturée de chlorure de platine.	79,50	100,00	0	0	+ 7,75	+ 9,75	87,25	109,75
Zinc amalgamé; eau acidulée au $^1/_{10}$............ Platine; eau chlorée..........................	82,75	103,44	0	0	+37,25	+46,56	120,00	150,00
Zinc amalgamé; dissolution de potasse (eau 4, potasse 1)................................. Platine; acide azotique.......................	81,00	103,85	0	0	+45,00	+57,69	126,00	161,54
Zinc pur; persulf. de potassium (eau 5, persulf. 1). Platine; acide azotique.......................	13,50	17,31	0	0	+72,50	+92,95	86,00	110,26

Les nombres inscrits dans ce tableau proviennent d'expériences faites à plusieurs jours d'intervalle, et, par conséquent, à des températures différentes; mais, pour pouvoir comparer les résultats, on a rapporté chaque fois ces forces électromotrices à celle qui est exercée sur le zinc pur par l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et supposée égale à 100. Le signe + a été placé devant les nombres indiquant que l'effet électrique dû à l'action des deux dissolutions est de même sens que celui qui est produit sur l'électrode positive; le signe — indique qu'il est en sens contraire. Ainsi, dans chaque cas, il faut, pour avoir la force électromotrice du couple, ajouter les nombres avec leurs signes respectifs.

On voit, d'après ces résultats, que l'action des dissolutions entre pour une partie notable dans l'effet de chaque couple; car, dans les piles suivantes; zinc eau acidulée, platine acide azotique, l'effet des dissolutions entre pour les 0,22 de l'effet total et a lieu dans le même sens; avec zinc eau acidulée, platine eau chlorée, il entre pour 0,31 de l'effet total; le couple zinc potasse, platine acide azotique, donne pour l'effet des dissolutions 0,35; celui zinc persulfure de potassium, platine acide azotique, donne 0,84 de l'effet total. Ainsi ce dernier couple offre un exemple dans lequel la nature de l'électrode positive a peu d'influence sur l'intensité du courant produit.

Avec le couple zinc eau acidulée, cuivre sulfate de cuivre, l'action des dissolutions n'entre que pour $\frac{1}{10}$ environ dans l'action totale; mais elle a lieu en sens inverse de celle qui est exercée sur le zinc. Dans cette circonstance, il faut tenir compte de la force électromotrice exercée par le sulfate de cuivre sur le cuivre lui-même, et qui n'est pas nulle, comme on pourrait le supposer; seulement, au lieu d'être 27,75, comme avec l'eau acidulée, elle n'est que 15,40, comme on l'a trouvé directement par expérience.

Il résulte également de ce tableau que si l'on prend pour unité la force électromotrice du couple zinc amalgamé eau acidulée, platine acide azotique, c'est-à-dire le couple de

Grove, et qu'on la représente par 100, on aura, dans les mêmes conditions, avec le cuivre et le sulfate de cuivre au pôle négatif, 57,67.

D'autres expériences faites à diverses reprises ont donné pour les différents couples cités plus bas, et en outre des résultats indiqués antérieurement, les nombres suivants :

Zinc amalgamé ; eau acidulée par l'acide sulfurique au 1/10. Platine ; acide azotique ordinaire . .	. . . .	100,00
Zinc amalgamé ; eau acidulée par l'acide sulfurique au 1/10. Charbon ; acide azotique ordinaire.	Charbons de coke.	99,49
		99,05
		98,00
		97,28
	Charb. de cornue à gaz.	98,98
		98,48
Zinc amalgamé ; eau acidulée par l'acide sulfurique au 1/10 Cuivre ; dissol. de sulfate de cuivre.	. . . .	58,50
	. . . .	58,29
	. . . .	57,83

On voit que suivant la nature du charbon et peut-être la température, il y a des différences, puisque l'on a eu avec le même zinc amalgamé des nombres variant depuis 97,28 jusqu'à 99,50. Cependant, en général, on trouve un nombre compris entre 98 et 98,50, l'action du couple de Grove étant 100. Il est bien entendu que l'on opère dans les premiers instants de l'effet des couples, car la force électromotrice va sans cesse en diminuant, et ce n'est qu'en changeant de nouveau les dissolutions qu'on retrouve les mêmes nombres qu'au commencement de l'opération.

Avec les couples à sulfate de cuivre, l'action a varié de 57,83 à 58,30, probablement en raison de la nature de la dissolution de sulfate de cuivre employée ; car, avec les mêmes liquides, les métaux donnent toujours des forces électromotrices semblables, ainsi qu'on l'a vu précédemment.

En substituant à l'eau acidulée par l'acide sulfurique de

l'eau salée, la force électromotrice du couple augmente, et l'on a des nombres allant jusqu'à 63,13.

En essayant le couple proposé par M. Doat, et qui consiste à prendre pour métal altérable le mercure, et pour liquide actif l'iodure de potassium, on a une force électromotrice faible qui se rapproche de celle que l'on pourrait calculer d'après l'action exercée par l'eau acidulée sur le mercure pur. En effet, ce couple est formé d'une couche de mercure placé dans un vase assez large, et recouvert d'une dissolution d'iodure de potassium; un diaphragme en porcelaine horizontal sépare ce liquide d'une dissolution semblable, mais renfermant de l'acide libre, et au milieu de laquelle plonge une électrode plate en charbon. Avec ce couple, on a eu 32,5 pour exprimer sa force électromotrice, celle du couple à acide nitrique étant 100. Aussi, quoique avec cette pile on régénère facilement les produits formés par l'action chimique, l'embarras qu'elle occasionne, le prix élevé des matières qu'elle emploie, et, surtout, sa faible force électromotrice ne permettront pas d'en faire usage.

Force électromotrice des piles à gaz.

On admet assez généralement que les piles à gaz doivent leur effet à une action du même genre que celle qui se manifeste dans la polarisation; il est probable cependant que les conditions ne sont pas les mêmes lorsque les lames sont recouvertes de gaz par simple immersion, ou bien lorsqu'elles les ont reçus par voie de décomposition électrochimique. L'oxygène est le corps qui présente les plus grandes différences sous ce rapport, et sa supériorité d'action, quand on le prépare par voie électrique, tient peut-être à ce qu'il est modifié ou ozoné; quant aux autres gaz, ils doivent présenter des différences, puisque l'on voit l'intensité du circuit électrique et la nature du métal polarisé exercer une influence sur l'effet produit.

M. Beetz, dans le Mémoire déjà cité, a comparé les effets dus à des couples à gaz formés comme à l'ordinaire en entourant partiellement des lames de platine platiné de gaz divers, et ceux obtenus en opérant avec les lames de platine polarisées électrochimiquement.

Pour avoir les forces électromotrices, il s'est servi du procédé de compensation décrit au commencement de ce travail; quant aux effets de polarisation, il les a comparés comme nous l'avons rapporté précédemment. Entre autres résultats obtenus, nous citerons les suivants :

Substances.	Effets de polarisation.	Forces électromotrices.
Oxygène.........	24,40	3,42
Chlore..........	10,58	10,10
Hydrogène.......	19,08	17,89

L'oxygène a donné, ainsi qu'on l'a expliqué, un nombre bien supérieur quand il a été préparé par voie galvanique. Quant au chlore et à l'hydrogène, ils ont présenté des nombres peu différents de ceux qu'a donnés la polarisation. L'iode et le brome se sont comportés comme ces deux derniers; ces résultats sembleraient indiquer que ces corps ne se modifient pas comme l'oxygène. Mais je pense que l'on ne doit pas admettre ces résultats sans nouvel examen, vu l'incertitude où l'on est sur l'expression de la force électromotrice de polarisation d'après tout ce que l'on a vu dans ce Mémoire.

Dans le même travail, M. Beetz a obtenu entre autres résultats :

Piles à gaz.	Forces électromotrices.	
Platine-hydrogène; platine seul.......	20,13	34,23
Platine-hydrogène; cuivre..	3,82	6,50
Platine-hydrogène ; platine-oxygène...	23,98	40,77
Platine-hydrogène; platine-chlore....	31,49	53,54

J'ai calculé les nombres de la troisième colonne en les rapportant à ceux qui donnerait la balance électromagnétique employée dans ces recherches, si l'action du couple

de Grove était 100. Pour faire cette détermination, on s'est basé sur ce résultat que le cuivre, dans l'eau acidulée, a donné une force électromotrice de 27,75. (*Voyez* le tableau de la page 260.)

Or, pour vérifier directement si 40,77 représente l'action de la pile à gaz, on a chargé une pile à gaz construite par M. Rhumkorff avec des lames de platine platiné et formée de six éléments; en prenant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$, et avec les éprouvettes à moitié remplies, les unes d'oxygène, les autres d'hydrogène, on a trouvé dans les premiers instants, avec la balance électromagnétique, une action mesurée par 155. L'action d'un élément est donc 25,8.

Ce nombre est plus faible que celui de 40,77, indiqué plus haut, et qui résulte des recherches de M. Beetz. Cette différence tient peut-être à la manière dont la surface platinée a été préparée. Quant au nombre 34,23, qui représente la force électromotrice de l'hydrogène seul, d'après la même personne, il se rapproche de 38,45, trouvé précédemment dans ce travail pour exprimer l'action polarisante due à ce gaz.

En étudiant l'action de la pile à gaz de six éléments, on a eu avec la balance électromagnétique :

Dans les premiers instants...	155^{millig}
Cinq minutes après.........	100
Dix minutes après.........	89
Trente-cinq minutes après...	75

La force électromotrice de ces couples à gaz diminue donc rapidement. Quand on interrompt le circuit, au bout d'un certain temps l'effet redevient ce qu'il était auparavant.

On doit attribuer ce résultat à ce que les lames de platine sont en partie plongées dans l'eau, et en partie au milieu des gaz; les parties situées au milieu de l'eau se polarisent, et de là vient la diminution dans l'intensité du courant. Il faudrait pour bien faire que la surface des lames de platine

fût en totalité recouverte de gaz, ce qui ne peut être réalisé. Quoique les effets de ces couples soient dus à la présence des gaz dans le liquide qui entoure les lames de platine, cependant ces gaz ne sont pas en proportion suffisante pour permettre aux parties des électrodes qui plongent dans le liquide de ne pas être polarisées lors de la transmission du courant.

Il y a un fait que l'on doit citer et qui semblerait montrer que les piles à gaz ne sont pas dans les mêmes conditions que des couples constitués par des lames métalliques polarisées : du gaz hydrogène seul sur du platine, en présence de l'eau acidulée, privée d'air ou d'oxygène, et dans laquelle plonge une lame de platine, ne peut constituer un couple lorsque l'on prend toutes les précautions nécessaires pour éviter la présence de l'oxygène, de l'air ou d'un autre gaz dans le liquide (1). J'ai cité cependant une exception à cette règle, en montrant dans le travail qui vient d'être rappelé que l'hydrogène, en présence du platine et en prenant pour dissolution du chlorure d'or, donne lieu à un couple à gaz qui fonctionne comme un couple ordinaire et sans polarisation. Mais, dans ce cas, il se produit une action particulière entre l'hydrogène et le chlorure d'or.

D'un autre côté, l'on a vu précédemment que l'étude des faits avait conduit à admettre que chaque lame polarisée avait une force électromotrice propre, et même qu'en opérant dans le vide une lame de platine recouverte d'hydrogène électrochimiquement était un électromoteur sans la présence de l'air. Doit-on admettre alors qu'il y a une différence essentielle entre cet effet et celui produit par l'électrode positive d'un couple à gaz? Si cela était prouvé par des expériences ultérieures, on pourrait en conclure que les gaz transportés par voie électrochimique dans la polarisation, sont dans d'autres conditions que ceux qui

(1) *Voir*, pour le détail des expériences, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVII, pages 387 et 396.

entourent les lames et que l'on prépare par les procédés chimiques ordinaires.

On peut dire, en terminant, qu'en général les piles à gaz sont des piles qui ne sont pas constantes; cependant celles qui sont dans les conditions de la pile à chlorure d'or rappelée plus haut, n'offrent pas de polarisation et donnent un courant constant.

Des expériences faites avec un couple à chlorure d'or, formé par une lame de platine à surface polie, plongée à moitié dans une éprouvette pleine d'hydrogène, et à moitié dans la dissolution de chlorure, et par une seconde lame de platine polie, immergée en totalité dans le liquide, ont donné 5,0 pour la force électromotrice, celle d'un couple à acide nitrique étant 100; avec des lames de platine platiné l'effet a été de 8,0. Quoique la force électromotrice de ce couple soit faible, cependant, quelques instants après la fermeture du circuit, la partie inférieure de la lame plongée dans l'hydrogène et qui est immergée dans le chlorure d'or s'est recouverte d'or, ainsi que cela a été expliqué dans le Mémoire cité plus haut, et le courant a été constant.

Relations entre les forces électromotrices et les quantités de chaleur dégagées par les actions chimiques.

Je ne terminerai pas ce qui concerne la comparaison des forces électromotrices des couples et des métaux sans faire remarquer quels sont les rapports qui semblent devoir exister entre les nombres exprimant les forces électromotrices, et ceux qui représentent les quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons chimiques des corps.

M. Joule (1) a fait observer le premier qu'il devait y avoir proportionnalité entre les quantités de chaleur dégagées par les équivalents des corps lors de leur combustion et les affinités de ces corps pour l'oxygène; il est parti de

(1) *Bibliothèque universelle de Genève, Archives de l'Électricité,* tome II, page 80.

cette supposition afin de chercher à établir que, dans les actions chimiques, la chaleur dégagée est due à la réunion des électricités. Sans vouloir traiter cette question théorique, il est facile de démontrer qu'en admettant les lois du dégagement de la chaleur lors du passage de l'électricité, telles qu'elles résultent des expériences faites jusqu'ici, on arrive à une conclusion analogue et même plus générale que celle que M. Joule avait déduite de ses recherches.

En effet, la décomposition électrochimique des corps en proportions définies montre que des équivalents des corps dégagent des quantités égales d'électricité dans les combinaisons. Si donc on appelle i l'intensité du courant d'un couple dont la force électromotrice est e, r la résistance de ce couple, et t le temps pendant lequel un équivalent d'électricité fourni par le couple passe dans le circuit, on aura, en appelant a une quantité constante :

$$i = \frac{e}{r} \quad \text{et} \quad ti = a, \quad \text{d'où} \quad t = \frac{ar}{e}.$$

Or, si l'on nomme Q la quantité de chaleur dégagée pendant ce temps t par suite du passage de l'électricité dans tout le circuit r, on sait que cette quantité de chaleur produite dans l'unité de temps est proportionnelle au carré de l'intensité du courant et à la résistance du circuit. On aura donc

$$Q = \frac{e^2}{r^2}\, rt, \quad \text{d'où, en réduisant,} \quad Q = ae.$$

Ce résultat conduit aux conséquences suivantes :

1°. La quantité de chaleur produite dans un couple par le passage d'une quantité donnée d'électricité est indépendante de la résistance de ce couple ;

2°. La quantité de chaleur provenant de l'action chimique exercée sur un équivalent du corps dont l'altération donne lieu au courant électrique d'un couple est proportionnelle à la force électromotrice de ce couple.

Les expériences de M. de la Rive et de M. Favre (1) viennent à l'appui de la première proposition ; il résulte, en

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XL.

effet, de leurs recherches, surtout de celles de ce dernier, que dans un couple zinc amalgamé platine, quelle que soit la résistance additionnelle provenant de l'interposition d'un fil métallique dans le circuit, la quantité de chaleur dégagée dans le circuit entier par le passage de la quantité d'électricité provenant de l'oxydation de la même quantité de zinc est constante. En outre, cette quantité est égale à celle que donneraient les actions chimiques séparées si l'on recueillait la chaleur dégagée dans ces actions sans faire intervenir l'électricité.

Quant à la seconde proposition, il faudrait, pour la vérifier, que l'on pût démontrer que, lors des actions chimiques exercées sur des métaux qui forment l'élément positif des couples, les quantités de chaleur dégagées dans les réactions des équivalents des métaux sont proportionnelles à leurs forces électromotrices.

M. Joule, pour comparer les quantités de chaleur dégagées par la combustion des équivalents des corps avec leur degré d'affinité pour l'oxygène, a pris les nombres trouvés directement par lui dans la combustion du potassium, du zinc, du fer et de l'hydrogène, et il a obtenu des résultats qui paraissent assez en rapport avec ceux que donne l'intensité des courants qu'il a observés.

Depuis cette époque, MM. Fabre et Silbermann ayant déterminé de nouveau les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques, et, d'un autre côté, les forces électromotrices ayant été déterminées dans ce travail, j'ai pensé qu'il serait intéressant de comparer les résultats obtenus par des moyens précis dans ces deux ordres de phénomènes.

Si l'on met en regard quelques-uns des résultats déjà indiqués précédemment, et les nombres qui se déduisent des recherches faites par MM. Fabre et Silbermann (1) sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques, on peut former le tableau suivant :

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* tome XXXVII, page 489.

SUBSTANCES.	FORCE ÉLECTROMOTRICE rapportée à celle du zinc.			CHALEUR PRODUITE PENDANT L'ACTION CHIMIQUE et relative à 1 équivalent de chaque métal par rapport au zinc.			
				CHALEUR D'OXYDATION.		CHALEUR DE CHLORURATION.	
	Dans l'eau distillée.	Dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique.	Dans l'eau chlorée.	Production de l'oxyde sec.	Production de l'oxyde dissous.	Production du chlorure sec.	Production du chlorure dissous
Potassium................	"	173,3	152,2	"	212,3	200,7	171,6
Zinc....................	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0?	100,0	100,0
Plomb..................	66,4	66,6	74,9	65,2	61,0?	88,8	75,4?
Fer....................	55,4	61,5	76,3	89,0	91,0?	98,6	94,3
Cuivre..................	31,7	35,0	55,5	51,5	38,3?	58,6	60,9
Argent..................	"	21,8	50,8	14,0	"	69,1	31,9?

Les nombres contenus dans les quatre dernières colonnes ont été obtenus directement, sauf ceux à côté desquels sont placés des points d'interrogation; ces derniers sont des résultats de calcul.

Il est évident que l'ordre des métaux par rapport aux forces électromotrices est le même que celui qui est relatif aux quantités de chaleur dégagée par oxydation ou chloruration. Le zinc et le plomb donnent des nombres à peu près semblables, si l'on considère la chaleur produite après leur dissolution. Le cuivre présente des nombres rapprochés de ceux qui expriment sa force électromotrice; mais le fer et l'argent donnent des résultats différents.

Si, d'un autre côté, l'on cherche quelle est la chaleur dégagée lorsque les métaux, étant plongés dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, il y a oxydation, puis production d'un sulfate dissous, on trouve :

MÉTAUX.	FORCE ÉLECTROMOTRICE.	QUANTITÉ DE CHALEUR relative à un équivalent de chaque métal (oxydation, sulfatation et dissolution).
Potassium	173,3	174,0
Zinc	100,0	100,0
Fer	61,5	92,0
Cuivre	35,0	56,0

Les rapports ne se trouvent les mêmes que pour le potassium et le zinc; quant au fer et au cuivre, les quantités de chaleur qu'ils dégagent dans leur combinaison avec l'oxygène et l'acide sulfurique sont proportionnellement plus grandes que leurs forces électromotrices.

On doit remarquer, du reste, que les résultats précédents ne sont pas absolument comparables; car, lorsqu'un métal est plongé dans l'eau acidulée ou dans un liquide qui agit sur lui, il est bien difficile, dans certains cas, de distinguer

en vertu de quelle action chimique l'électricité est produite. Si les métaux sont susceptibles de plusieurs degrés d'oxydation, alors il peut se présenter plusieurs produits donnant lieu à des dégagements de chaleur différents. Tel est l'effet que l'on observe, par exemple, avec le cuivre et l'argent plongés dans l'eau chlorée; car il se forme à la fois des protochlorures et des bichlorures. Pour pouvoir comparer exactement les forces électromotrices et les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques, il faudrait évaluer, par expérience, les quantités de chaleur produites lors des réactions des dissolutions employées dans les couples dont on connaît la force électromotrice.

Je n'ai pas entrepris ces déterminations, qui rentrent dans un autre ordre de phénomènes; mais j'ai pensé néanmoins qu'il était intéressant d'appeler de nouveau l'attention sur les relations qui semblent exister entre le dégagement de la chaleur et celui de l'électricité, car les effets dont il s'agit sont relatifs aux causes productrices des agents physiques et chimiques les plus puissants.

Dans la seconde Partie de ce travail, je traiterai de la résistance à la conductibilité des piles voltaïques et de l'intensité des courants électriques que les piles peuvent développer quand on fait varier leur disposition, leur forme et leurs dimensions.

ACTION DE L'IODURE DE PHOSPHORE SUR LA GLYCÉRINE;

3e Mémoire : Allyle et éthers allyliques;

Par MM. Marcellin BERTHELOT et S. de LUCA.

Dans un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences le 16 octobre 1854, nous avons montré que la glycérine, traitée par de l'iodure de phosphore, donne naissance au

propylène iodé, substance remarquable par son activité chimique. En effet, le propylène iodé cède aisément l'iode qu'il renferme aux divers agents avec lesquels on le met en contact, et produit ainsi, tant par substitution que par décomposition simple ou double, une grande variété de composés nouveaux. Il se rapproche par là des éthers iodhydriques, et se prête en général aux mêmes réactions. C'est ainsi que nous avons, d'une part, substitué l'hydrogène à l'iode du propylène iodé et formé du propylène; d'autre part, transformé le propylène iodé en essence de moutarde.

La formation artificielle de l'essence de moutarde établit des relations extrêmement curieuses entre le propylène iodé et toute une série de composés naturels. En effet, les essences des Crucifères, et notamment les essences d'ail, de raifort, de moutarde, etc., présentent entre elles les mêmes rapports qui existent entre les éthers sulfhydrique, hydratique, sulfocyanique, etc., de l'alcool.

Esssence d'ail...........	C^6H^5S;	Éther sulfhydrique...	C^4H^5S;
Oxyde d'allyle (Wertheim)	C^6H^5O;	Éther hydratique.....	C^4H^5O;
Essence de moutarde.....	$C^8H^5AzS^2$.	Éther sulfocyanique. .	$C^6H^5AzS^2$.

Ces rapports ont été surtout établis par les expériences de MM. Wertheim et Will, comme nous l'avons rappelé dans un autre Mémoire (1) ; ces savants les ont étendus aux divers dérivés chimiques de l'essence de moutarde, et ils ont assimilé la théorie de ces dérivés à la théorie des éthers composés.

La découverte du propylène iodé a fourni le moyen de reproduire artificiellement ces diverses essences naturelles : il nous a suffi, pour atteindre ce but, de former l'essence de moutarde, à l'aide de laquelle toutes les autres avaient

(1) Sur la production artificielle de l'essence de moutarde (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIV, page 496).

déjà pu être préparées. En poursuivant, comme nous l'avions annoncé dès l'origine (1), l'étude des réactions du propylène iodé, nous avons obtenu la série générale des éthers allyliques dont les essences de Crucifères constituaient seulement des cas particuliers. En effet, le propylène iodé peut être envisagé comme un éther allyliodhydrique. Traité par les sels d'argent ou de mercure, selon le procédé appliqué par M. Wurtz à la préparation des éthers butyliques, le propylène iodé forme, par double décomposition, de l'iodure d'argent ou de mercure, et des composés conjugués analogues aux éthers.

Tandis que nous poursuivions ces recherches, dont nous avions fait part à un grand nombre de chimistes tant français qu'étrangers (2), d'autres savants ont jugé à propos de s'occuper de la même question, en prenant de même le propylène iodé pour point de départ. Grâce à ce concours inattendu, mais auquel la science ne saurait que gagner, l'histoire des composés allyliques a pris en peu de temps un développement considérable, et cette série est aujourd'hui l'une des mieux connues de la chimie organisée. Nous en indiquerons ici très-sommairement l'histoire, d'après nos recherches et celles des diverses personnes qui sont entrées dans la même voie, de façon à résumer la monographie des composés allyliques; puis nous exposerons avec détails les faits relatifs à l'allyle, l'un des carbures d'hydrogène fondamentaux de la série allylique, et nous terminerons ce Mémoire par quelques considérations générales sur la constitution des corps de cette série.

I. — *Éthers allyliques.*

Les éthers allyliques sont extrêmement analogues aux éthers viniques par l'ensemble de leurs propriétés : ils peu-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tome XXXIX, page 746, et *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XLIV, page 501.

(2) Notamment à M. Balard, à M. Wurtz, à M. Piria, à M. Cannizaro, etc.

vent être formés et dédoublés par des procédés semblables. Leur odeur est plus pénétrante et plus désagréable. Leur point d'ébullition est en général supérieur de 20 à 30 degrés à celui des éthers viniques correspondants; un éther allylique bout d'ordinaire 15 à 20 degrés plus bas que l'acide ou le corps oxygéné qui a concouru à le former.

On prépare les éthers allyliques en faisant réagir à équivalents égaux le propylène iodé (éther allyliodhydrique) et un sel d'argent sec. On opère le mélange à froid; souvent une première réaction ne tarde pas à se déclarer; si elle est trop vive, on la modère en refroidissant le mélange, puis on le chauffe légèrement pour compléter l'action. Si l'éther est volatil, on distille le tout avec précaution en chauffant au bain d'huile; on traite le produit distillé par un peu d'oxyde d'argent, puis par le chlorure de calcium, et on redistille. Si le composé allylique est fixe, on l'extrait au moyen de l'éther; on le purifie par l'oxyde d'argent ou même par la chaux éteinte, puis on le redissout dans l'éther, etc.

Les éthers mixtes, analogues à ceux de M. Williamson, se préparent en faisant agir simultanément sur l'éther allyliodhydrique la potasse et l'alcool, ou l'huile de pomme de terre, ou la glycérine, etc.

Il est fort difficile d'obtenir les éthers allyliques dans un état de pureté parfaite; en effet, au moment de la formation de ces éthers, se produisent constamment du propylène et divers produits accessoires tant fixes que volatils.

Les éthers allyliques peuvent se représenter soit au moyen du propylène iodé uni à l'acide générateur avec élimination d'acide iodhydrique,

$$\underbrace{C^{14}H^{12}O^{4}}_{\text{Éther allylbutyrique.}} = C^{6}H^{5}I + C^{8}H^{8}O^{4} - HI,$$

soit au moyen de l'alcool allylique, $C^{6}H^{6}O^{2}$, uni à l'acide générateur, avec élimination de 2 équivalents

d'eau,

$$C^{14}H^{12}O^{4} = C^{6}H^{6}O^{2} + C^{8}H^{8}O^{4} - 2HO.$$

Nous avons cru convenable de conserver dans la nomenclature de ces éthers le nom de l'allyle assigné depuis longtemps aux composés naturels de cette série. Ce nom est consacré par les travaux de MM. Wertheim et Will, et conserve le souvenir des faits établis dans la science avant la découverte du propylène iodé; il se prête d'ailleurs facilement à la formation des noms composés, et il rappelle les relations des éthers allyliques avec les essences sulfurées naturelles, relations qui donnent à cette série un intérêt tout particulier.

Voici la liste des composés allyliques; nous y indiquons la formule de chacun de ces composés, le nom des chimistes qui l'ont découvert (1), son point d'ébullition, sa préparation, ses propriétés et réactions particulières.

Allyle $C^{6}H^{5} = 2$ vol., B. et L. — Liquide, bout à 59 degrés. Action du sodium sur l'éther allyliodhydrique. *Voyez* plus loin.

Bromure d'allyle $C^{6}H^{5}Br^{2}$, B. et L. — Solide. Action du brome sur l'allyle.

Iodure d'allyle $C^{6}H^{5}I^{2}$, B. et L. — Solide. Action de l'iode sur l'allyle.

Éther allylique $C^{6}H^{5}O$, B. et L., C. et H. — Liquide, bout entre 85 et 87 degrés. Action de l'oxyde de mercure sur l'éther allyliodhydrique; action de l'éther allyliodhydrique sur l'alcool allylique potassé. Plus léger que l'eau, presque insoluble dans ce liquide; doué d'une odeur analogue au raifort. Forme avec l'acide sulfurique un acide

(1) B. et L. (Berthelot et de Luca), *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIII, page 257, et tome XLIV, page 495, et *Comptes rendus*, tome XLII, page 233. — Z. (Zinin), *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCV, page 128, et tome XCVI, page 361. — C. et H. (Cahours et Hoffmann), *Comptes rendus*, tome XLII, page 217.

dont le sel de baryte est soluble; si l'on opère le mélange sans précaution, il se carbonise avec explosion. L'acide nitrique change l'éther allylique en un corps nitré plus lourd que l'eau. L'iodure de phosphore le transforme en éther allyliodhydrique. Chauffé avec l'acide butyrique à 250 degrés, l'éther allylique se décompose avec formation d'une petite quantité d'éther butyrique neutre. L'éther allylique présente la même composition que l'oxyde d'allyle de M. Wertheim (1); mais l'identité de ces deux corps n'a pas pu être établie.

Éther allylsulfhydrique C^6H^5S. — Essence d'ail naturelle. Wertheim (2).

Éther allyliodhydrique C^6H^5I (propylène iodé), B. et L. — Liquide, bout à 101 degrés. Action de PI^2 sur la glycérine. (Voyez *loco citato.*) Densité 1,789. Nous avons montré que ce corps peut se changer en propylène C^6H^6.

Éther allylbromhydrique C^6H^5Br, Reynolds (3), C. — Liquide, bout à 62 degrés. Bromure de propylène et potasse alcoolique. Odeur de poisson pourri. Densité 1,472.

Alcool allylique $C^6H^6O^2$, C. et H., Z. — Liquide, bout à 103 degrés. Décomposition de l'éther allyloxalique par l'ammoniaque, ou de l'éther allylbenzoïque par la potasse. Se mêle à l'eau. Odeur piquante; flamme lumineuse. K l'attaque comme l'alcool ordinaire avec formation d'une substance gélatineuse. Les chlorures, bromures, iodures de phosphore le changent en éthers allylchlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique. L'acide sulfurique produit de l'acide allylsulfurique, dont le sel de baryte est cristallisable; la potasse et le sulfure de carbone donnent de l'allylxanthate cristallisé; l'acide phosphorique en dégage un gaz combustible. Un mélange d'acide sulfurique

---

(1) GERHARDT, *Traité de Chimie organique*, tome II, page 394 (1854).
(2) Idem, tome II, page 396 (1854).
(3) *Jahresb. von Liebig für* 1850, p. 495, 496.

et de bichromate de potasse produit de l'acroléine $C^6H^4O^2$, et de l'acide acrylique $C^6H^4O^4$.

Éther allyléthylique $C^{10}H^{10}O^2 = C^6H^6O^2 + C^4H^6O^2 - 2HO$, B. et L., C. et H. — Liquide, bout à 62°,5. Action de la potasse dissoute dans l'alcool sur l'éther allyliodhydrique; action de l'éther iodhydrique sur l'alcool allylique potassé. Odeur analogue à l'éther allylique. Insoluble dans l'eau.

Éther allylamylique $C^{16}H^{16}O^2 = C^6H^6O^2 + C^{10}H^{12}O^2 - 2HO$, B. et L. — Liquide, volatil aux environs de 120 degrés. Action de la potasse dissoute dans l'alcool amylique sur l'éther allyliodhydrique. Odeur analogue à l'alcool amylique, avec une nuance spéciale.

Triallyline $C^{24}H^{20}O^6 = 3C^6H^6O^2 + C^6H^8O^6 - 6HO$, B. et L. — Liquide, bout à 232 degrés. Action de la potasse sur un mélange de glycérine et d'éther allyliodhydrique. Odeur vireuse et désagréable analogue à celle de certaines Ombellifères. Soluble dans l'éther.

Éther allylphénique, C. et H.—Phénol potassé et C^6H^5I.

Éther allylbenzoïque $C^{20}H^{10}O^4 = C^6H^6O^2 + C^{14}H^6O^4 - 2HO$, Z., B. et L., C. et H. — Liquide, bout à 230 degrés (B. et L. — 242, Z. — 220, C. et H.). Benzoate d'argent et C^6H^5I; alcool allylique et chlorure de benzoïle. Odeur analogue à l'éther benzoïque; neutre, plus dense que l'eau: insoluble dans ce liquide, soluble dans l'éther.

Éther allylbutyrique $C^{14}H^{12}O^4 = C^6H^6O^2 + C^8H^8O^4 - 2HO$, B. et L.—Liquide, bout vers 145 degrés. Butyrate d'argent et C^6H^5I. Odeur analogue à l'éther butyrique, mais plus pénétrante. Soluble dans l'éther.

Éther allylacétique $C^{10}H^8O^4 = C^6H^6O^2 + C^4H^4O^4 - 2HO$, Z., C. et H. — Liquide, bout à 105 degrés. Acétate d'argent et C^6H^5I. Odeur et goût analogues à l'éther acétique, mais plus piquants; corps plus léger que l'eau; un peu soluble dans ce liquide; miscible avec l'alcool et l'éther.

Éther allyltartrique, B. et L. — Liquide fixe. Tartrate

d'argent et C^6H^5I. Sirupeux, neutre, soluble dans l'éther, rapidement décomposé par les alcalis.

Éther allyloxalique $C^{16}H^{10}O^8 = 2C^6H^6O^2 + C^4H^2O^8 - 4HO$, C. et H. — Liquide, bout à 207 degrés. Oxalate d'argent et C^6H^5I. Plus lourd que l'eau; odeur analogue à l'éther oxalique. L'ammoniaque le décompose avec formation d'oxamide et d'alcool allylique.

Éther allyloxanique $C^{10}H^7AzO^6 = C^6H^6O^2 + AzH^3 + C^4H^2O^8 - 4HO$, C. et H. — Cristallisé. Ether allyloxalique et AzH^3 ajoutée jusqu'à ce qu'il commence à se former de l'oxamide. Soluble dans l'alcool.

Éther allylcarbonique $C^{14}H^{10}O^6 = 2C^6H^6O^2 + C^2O^4 - 2HO$, Z., C. et H. — Liquide. Carbonate d'argent et C^6H^5I; éther allyloxalique et sodium. Plus léger que l'eau; insoluble dans ce menstrue.

Éther allylcyanique $C^8H^5AzO^2 = C^6H^6O^2 + C^2HAzO^2 - 2HO$, C. et H. — Liquide, bout à 82 degrés. Cyanate d'argent et C^6H^5I. Odeur pénétrante, excite le larmoiement. Forme avec l'ammoniaque l'urée allylique $C^8H^8Az^2O^2$, substance cristallisée. L'aniline produit un corps cristallisé analogue. Chauffé avec l'eau, forme de la diallylurée ou *sinapoline* $C^{14}H^{12}Az^2O^2$, substance cristallisée déjà obtenue avec l'essence de moutarde (1). La potasse bouillante décompose à la longue l'éther allylcyanique avec formation de sinapoline, de méthylammine, de propylammine et d'allylammine; cette dernière est volatile entre 180 et 190 degrés.

Iodure d'hydrargyrallyle C^6H^5HgI, Z. — Cristallisé. Mercure et C^6H^5I.

Allylsulfate de baryte C^6H^5O, BaO, S^2O^6, C. et H. — *Voyez* plus haut.

Allylxanthate de potasse C^6H^5O, KO, C^2S^4, C. et H. — *Voyez* plus haut.

---

(1) GERHARDT, *Traité de Chimie organique*, tome II, page 406.

Éther allylsulfocyanique $C^8H^5AzS^2 = C^6H^6O^2 + C^2AzHS^2 - 2HO$, B. et L., Z. — Essence de moutarde et $C^8H^8Az^2S^2$, thiosinnamine ou urée allylique sulfurée. *Voyez* plus haut.

II. — *Allyle.*

L'allyle se prépare en faisant réagir le sodium sur l'éther allyliodhydrique; il se forme de l'iodure de sodium et un carbure d'hydrogène :

$$C^6H^5I + Na = C^6H^5 + NaI.$$

L'opération s'exécute dans un petit ballon; on y introduit 100 grammes d'éther allyliodhydrique et 40 à 50 grammes de sodium bien purgé d'huile de naphte; on adapte au ballon un réfrigérant disposé de façon à faire retomber les vapeurs dans le ballon; puis on chauffe légèrement : le sodium fond et s'attaque très-régulièrement; au bout d'une heure ou deux, l'action est terminée (1). On laisse digérer pendant douze heures, puis on adapte au ballon un tube convenable et un récipient; on distille à l'aide de quelques charbons; 15 à 20 grammes d'allyle environ se condensent dans le récipient. On les redistille dans une cornue munie d'un thermomètre; presque tout passe à 59 degrés.

Durant la première distillation, il faut se garder de chauffer trop fortement, parce que le sodium forme avec une portion de la matière organique un composé particulier destructible par la chaleur.

L'allyle est un liquide très-volatil, doué d'une odeur propre, éthérée et pénétrante, analogue à celle du raifort. Il brûle avec une flamme très-éclairante. Il bout à 59 degrés; sa densité est égale à 0,684 à 14 degrés.

---

(1) Durant cette réaction il se dégage une très-petite quantité d'un gaz permanent. 2 grammes de C^6H^5I ont fourni dans une expérience 7 centimètres cubes d'un gaz presque entièrement absorbable par l'acide sulfurique (propylène probablement).

D'après l'analyse, ce corps renferme :

C...........	87,2
H..........	12,5
	99,7

La formule C^6H^5 exige :

C...........	87,8
H.........	12,2

La densité de vapeur de l'allyle a été trouvée égale à 2,92. Le litre pèse 3gr,78.

$$\frac{2,92}{0,69} = \frac{\text{Densité de vap. de l'allyle}}{\text{Densité de l'hydrogène.}} = 42,3. \text{ Or } \frac{C^6H^5}{H} = 41 \text{ (1)}.$$

Voici les données de cette détermination :

Température de l'air........	14° ;
Température de la vapeur.....	100° ;
Baromètre.................	$0^m,763$;
Excès de poids du ballon.....	$0^{gr},238$;
Capacité....................	154^{cc} ;
Air restant.................	1^{cc}.

On voit que la formule de l'allyle C^6H^5 représente 2 volumes de vapeurs, de même que celles de l'éthyle, du méthyle, etc.

L'allyle se mélange avec l'acide sulfurique en dégageant de la chaleur; si l'on évite toute élévation de température,

(1) Si l'on prend l'oxygène pour unité, on a

$$\frac{2,92}{1,056} = 2,64 \text{ rapport des densités ;}$$

et

$$\frac{C^6H^6}{O} : 2 = 2,56 \text{ rapport des équivalents.}$$

D'après les hypothèses ordinaires :

C^6...............	$0,4234 \times 6 = 2,54$
H^5...............	$0,0693 \times 5 = 0,35$
	Densité théorique $= 2,89$

la masse se colore à peine : toutefois, au bout de quelques heures, une grande partie du carbure modifié se sépare et surnage. L'acide nitrique fumant change l'allyle en un composé nitré, liquide, neutre, soluble dans l'éther, décomposable par la chaleur. Le gaz chlorhydrique n'est pas absorbé sensiblement par l'allyle, même au bout de plusieurs jours.

L'action des corps halogènes est surtout remarquable. L'allyle s'unit au chlore avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'un composé liquide plus dense que l'eau. Il se combine instantanément au brome avec dégagement de chaleur, et forme un bromure cristallisé. Pour obtenir ce corps, on modère la réaction et on l'arrête au moment où le liquide commence à se colorer sous l'influence d'un excès de brome et à dégager un peu d'acide bromhydrique. A ce moment, on traite par la potasse; bientôt le liquide se prend en une masse cristalline; on la comprime fortement, on la redissout dans l'éther, et on abandonne à l'évaporation spontanée. Il se forme des cristaux de bromure d'allyle; on les comprime et on les fait recristalliser dans l'éther.

Ces cristaux renferment :

C..........	18,4
H..........	2,4
Br..........	78,9
	99,7

La formule $C^6H^5Br^2$ exige :

C..........	17,9
H..........	2,5
Br..........	79,6

Le bromure d'allyle est un corps blanc et cristallin, doué d'une odeur analogue au bromure d'éthylène, mais plus faible. Il est fort soluble dans l'éther, mais insoluble dans l'eau. Chauffé, il fond à 37 degrés, et si la fusion est incomplète

il se solidifie à cette même température. Mais si la fusion est totale, le bromure d'allyle ne se solidifie de nouveau qu'à une température beaucoup plus basse. Il peut demeurer liquide à 6 degrés; au moment où il se solidifie, la température du thermomètre, plongé dans le liquide, s'élève subitement. Le bromure d'allyle est volatil sans décomposition.

Chauffé avec du sodium, le bromure d'allyle se décompose et régénère l'allyle (1). L'allyle ainsi reproduit possède la même odeur, le même point d'ébullition, les mêmes propriétés que l'allyle primitif: il forme, avec l'iode, le même iodure cristallisé.

L'iodure d'allyle se prépare en dissolvant dans l'allyle légèrement chauffé six à sept fois son poids d'iode; le mélange se liquéfie d'abord, puis, au bout de deux à trois minutes, il redevient solide. On broie la masse avec une solution aqueuse de potasse pour enlever l'excès d'iode, puis on fait cristalliser dans l'éther bouillant l'iodure d'allyle. Ce corps renferme :

C...........	12,3
H...........	1,7
I............	85,5
	99,5

La formule $C^6H^5I^2$ exige :

C...........	12,2
H...........	1,7
I............	86,1

L'iodure d'allyle est un corps solide, cristallin, incolore au moment de sa préparation; mais il se colore rapidement sous l'influence de la lumière. Son odeur est analogue à celle de l'iodure d'éthylène. Il est presque insoluble dans l'éther froid, peu soluble même dans l'éther bouillant. Chauffé, il fond à une température supérieure à 100 degrés, et forme un liquide pesant que décom-

(1) Mélangé avec quelques traces d'un composé bromuré.

pose une chaleur plus forte. Cette décomposition donne naissance à de l'iode, à une matière charbonneuse et à un liquide volatil, très-dense, neutre et insoluble dans la potasse : ce liquide n'est pas du propylène iodé, car, traité par le mercure et l'acide chlorhydrique, il ne fournit pas de propylène. Si l'on chauffe l'iodure d'allyle avec le sodium, la décomposition s'opère fort irrégulièrement, probablement en raison du point de fusion élevé de l'iodure d'allyle; les deux corps ne réagissent qu'à l'état fondu, c'est-à-dire à une température trop élevée pour donner lieu à une transformation nette. Bouilli avec une solution aqueuse de potasse, l'iodure d'allyle ne subit qu'une décomposition insensible en dégageant des traces de gaz inflammable. Mais la potasse en solution alcoolique le décompose à chaud avec formation d'un produit dont l'odeur est analogue à celle de l'allyle. Enfin l'iodure d'allyle, chauffé avec un mélange d'acide chlorhydrique fumant et de mercure, est à peine attaqué et ne dégage pas de gaz en proportion appréciable.

Ce dernier fait établit une différence marquée entre l'état moléculaire du propylène iodé, C^6H^5I, et celui de l'iodure d'allyle, $C^6H^5I^2$, composés dont la formule ne diffère que par 1 équivalent d'iode : aussi avons-nous cherché soit à transformer ces deux corps l'un dans l'autre, soit à préparer le propylène iodé au moyen de l'allyle; mais aucune de ces expériences n'a réussi. En effet :

1°. Si l'on fait réagir sur 1 partie d'allyle (1 équivalent), 3 parties d'iode (1 équivalent), il se forme de l'iodure d'allyle cristallisé $C^6H^5I^2$, et le mélange conserve l'odeur de l'allyle; chauffé avec du mercure et de l'acide chlorhydrique fumant, il ne dégage aucun gaz, mais seulement l'excès d'allyle liquide qu'il renferme.

2°. Le propylène iodé dissout à chaud une grande quantité d'iode; mais un traitement à froid par la potasse aqueuse enlève cet iode et fait reparaître le propylène iodé avec tous ses caractères. D'ailleurs, dans les conditions où il

prend naissance, le propylène iodé se trouve en présence d'un excès d'iode libre auquel il ne se combine pas.

3°. Le propylène iodé traité par le brome se change en un composé particulier, tout à fait distinct du bromure d'allyle. C'est un dérivé bromé du bromure de propylène.

4°. L'iodure d'allyle distillé fournit de l'iode et un liquide distinct du propylène iodé.

5°. L'acide chlorhydrique fumant et le mercure transforment le propylène iodé en propylène, tandis qu'ils n'agissent pas sur l'iodure d'allyle.

Ainsi le carbure mis à nu par le sodium, agissant sur le propylène iodé, ne présente pas vis-à-vis du propylène iodé les mêmes relations que présente un radical réel vis-à-vis de son iodure; car la synthèse ne vient pas confirmer les résultats de l'analyse.

Au contraire, l'allyle présente ces mêmes relations vis-à-vis du bromure d'allyle et sans doute aussi vis-à-vis de l'iodure d'allyle : car le bromure d'allyle, traité par le sodium, régénère l'allyle avec toutes ses propriétés. Cet accord entre le résultat analytique et le résultat synthétique prouve que le carbure uni au brome dans le bromure d'allyle s'y trouve dans un état moléculaire semblable à celui de l'allyle lui-même.

III. — *Sur la constitution des composés allyliques.*

1. Les distinctions qui précèdent sont d'autant plus importantes, qu'il existe tout un groupe de composés dont les formules ne diffèrent que par le nombre variable des équivalents d'iode, de brome ou d'oxygène qu'elles renferment. Ainsi nous venons de signaler l'existence de

L'éther allyliodhydrique (propylène iodé)..	C^6H^5I;
Et celle de l'iodure d'allyle...............	$C^6H^5I^2$.

On connaît également

L'éther allylbromhydrique...............	C^6H^5Br;
Le bromure d'allyle....................	$C^6H^5Br^2$;

La tribromhydrine.................... $C^6H^5Br^3$;
Le bromure de propylène bromé......... $C^6H^5Br^3$;
Et on peut admettre l'existence de l'éther propylbromhydrique bibromé......... $C^6H^5Br^3$.

Des relations analogues existent entre

L'éther allylique........................ C^6H^5O (1);
L'éther glycérique..................... $C^6H^5O^3$;
Et l'acide propionique anhydre.......... $C^6H^5O^3$.

Enfin, on peut rapprocher les uns des autres, d'une part :

L'éther allylchlorhydrique................ C^6H^5Cl;
L'épichlorhydrine...................... $C^6H^5ClO^2$;
Et le chlorure propionique............... $C^6H^5ClO^2$.

d'autre part :

L'éther allylbromhydrique.................. C^6H^5Br;
L'épibromhydrine...................... $C^6H^5BrO^2$;
Et le bromure propionique .... $C^6H^5BrO^2$.

Les corps qui précèdent ont été formés au moyen du propylène C^6H^6, à l'exception des composés glycériques, lesquels pourront sans doute bientôt être rattachés par synthèse à ce même propylène.

Mais ces corps se distinguent fortement par leurs réactions : les éthers allyliques, les composés halogènes de l'allyle, les dérivés de la glycérine et ceux de l'acide propionique notamment, jouissent de propriétés chimiques fort différentes.

Assimiler ces divers corps au point de vue de leur état moléculaire, les rattacher à un même carbure d'hydrogène C^6H^5, au même titre que l'on groupe autour d'un métal ses oxydes, ses bromures, ses iodures, ce serait introduire dans la science une confusion regrettable, méconnaître l'importance de la fonction chimique des corps, et substituer de

(1) L'éther mésitique de Kane et la métacétone de M. Fremy sont isomères et non identiques avec l'éther allylique.

pures relations de symboles à l'étude des réalités expérimentales.

2. Des réflexions semblables s'appliquent à l'alcool allylique lui-même : ce corps présente la même composition et le même équivalent que l'acétone et l'aldéhyde propionique; mais son rôle chimique et ses propriétés physiques sont bien différentes. Ce corps et ses éthers sont les analogues de l'alcool et des éthers viniques; conformément à des relations bien connues, ils constituent le premier exemple d'une série nouvelle d'alcools monoatomiques très-remarquables par leur génération et par les rapports qu'ils présentent avec les alcools polyatomiques.

3. En effet, l'alcool allylique et ses éthers diffèrent seulement par 2 équivalents d'eau du glycol propylique et de ses éthers monoatomiques, composés homologues du glycol récemment découvert par M. Wurtz :

Alcool allylique..	$C^6H^6O^2$;	Propylglycol....	$C^6H^8O^4$;
Éther allylacétiq.	$C^{10}H^8O^4$;	Id. monacétiq.	$C^{10}H^{10}O^6$.

C'est la même relation qui rattache entre elles la monochlorhydrine, $C^6H^7ClO^4$, et l'épichlorhydrine, $C^6H^5ClO^2$, la monobromhydrine, $C^6H^7BrO^4$, et l'épibromhydrine, $C^6H^5BrO^2$, tous composés neutres et éthérés dérivés de la glycérine.

Des rapports analogues existent entre l'iodure et le bromure de propylène d'une part, et les éthers allyliodhydrique et allylbromhydrique d'autre part :

$$C^6H^6Br^2 - HBr = C^6H^5Br;$$
$$C^6H^6I^2 - HI = C^6H^5I.$$

Ces corps diffèrent les uns des autres par 1 équivalent d'acide iodhydrique ou bromhydrique, lequel correspond à 2 équivalents d'eau; c'est la différence qui existe entre la dibromhydrine et l'épibromhydrine :

$$C^6H^6Br^2O^2 - HBr = C^6H^5BrO^2.$$

Ainsi s'explique comment l'iodure d'éthylène peut à vo-

lonté fournir soit du glycol biatomique

$$C^4H^6O^4 = C^4H^4I^2 + 4HO - 2HI,$$

soit de l'éthylène iodé, monoatomique, (éther acétyliodhydrique)

$$C^4H^3I = C^4H^4I^2 - HI.$$

Le fait suivant, connu depuis longtemps, vient encore confirmer les idées qui précèdent et établit le passage entre la série allylique et la série du propylglycol. D'après M. Will, l'essence de moutarde (éther allylsulfocyanique) peut s'unir à 2 équivalents d'acide sulfhydrique et donner naissance à un composé double particulier. Or ce composé se rattache très-simplement à la série du propylglycol; c'est un éther double, formé par les acides sulfhydrique et sulfocyanique: propylglycol sulfhydrosulfocyanique :

$$C^8H^7AzS^4 = C^6H^8O^4 + C^2HAzS^2 + H^2S^2 - 4HO.$$

Ajoutons, pour compléter ces analogies, que les points d'ébullition de l'alcool allylique et de ses éthers peuvent être calculés approximativement en s'appuyant sur les considérations qui précèdent; ceci sera développé ailleurs.

En résumé, le propylglycol, composé biatomique, pourrait, en perdant 2 équivalents d'eau, se changer en alcool allylique mono-atomique : la série allylique se rattacherait dès lors, comme série secondaire, aux dérivés des alcools biatomiques, au même titre que l'épibromhydrine et ses analogues aux dérivés de la glycérine triatomique. Ce sont les mêmes rapports qui lient les nitriles aux amides.

Par ces relations, aussi bien que par sa formation au moyen du propylène iodé, l'alcool allylique se rattache de la façon la plus directe aux carbures d'hydrogène.

4. En effet, l'alcool allylique, de même que l'alcool benzoïque de M. Cannizzaro, dérive d'un carbure d'hydrogène modifié par substitution : 1 équivalent d'hydrogène du carbure a été remplacé par 1 équivalent d'un corps halogène,

c'est-à-dire par une molécule active ; puis on élimine cette molécule active par double décomposition sous forme d'un sel haloïde (équivalant à un hydracide); en même temps 1 équivalent d'un nouvel acide, ou 2 équivalents d'eau, se combinent à la place de l'hydracide éliminé. En définitive, un carbure d'hydrogène modifié par substitution fournit un alcool et des éthers composés; cette réaction est l'une des plus générales et des plus fécondes de la chimie organique.

Déjà les éthers butyliques, benzoïques et allyliques ont pu être obtenus par double décomposition; M. Wurtz vient de préparer le premier des alcools biatomiques simples, le glycol, par cette même méthode : elle permettra sans doute de réaliser bientôt la formation d'un grand nombre de nouvelles séries alcooliques. Elle s'applique aux composés qui renferment 2 et sans doute 3 ou un plus grand nombre d'équivalents de chlore, de brome, etc.; elle permet dès lors de produire artificiellement des alcools nouveaux, susceptibles de s'unir, tantôt à 1, tantôt à 2, bientôt sans doute à 3 et à un plus grand nombre d'équivalents d'acide. On obtiendra ainsi les analogues des alcools polyatomiques naturels, dont l'un de nous a développé ailleurs la théorie. Ces réactions ne paraissent avoir d'autres limites que celles de la stabilité des composés organiques eux-mêmes, et elles jettent un jour tout nouveau sur la théorie des substitutions. On ne peut s'empêcher de remarquer l'analogie de ces résultats avec une partie des idées si longtemps soutenues par Berzelius (1). Quoi qu'il en soit, ces procédés permet-

---

(1) Berzelius, *Jahresb.*, tome XVIII, page 439 (1837), propose déjà de faire agir les sels d'argent sur la liqueur des Hollandais, et indique la formule des corps qui en résulteront. Je cite ceci pour caractériser l'un des points de vue sous lesquels Berzelius envisageait certains composés chlorés; mais il serait fort injuste d'y voir autre chose. Le nombre des prévisions, c'est-à-dire des possibles, est infini, mais en général la réalisation expérimentale présente seule une valeur vraiment scientifique. D'ailleurs Berzelius ne soupçonnait pas l'existence des alcools biatomiques, ce qui est le point essentiel.

tent de transformer les carbures d'hydrogène en corps oxygénés de nature alcoolique ; ils groupent autour de ces carbures le plus grand nombre des composés organiques.

Les carbures d'hydrogène sont donc les véritables radicaux de la plupart des principes carbonés, et la synthèse des substances organiques paraît devoir résulter de la synthèse des carbures d'hydrogène.

ACTION DES CHLORURES ET DES BROMURES DE PHOSPHORE SUR LA GLYCÉRINE ;

PAR MM. BERTHELOT ET DE LUCA.

L'étude des éthers formés par l'union des hydracides avec les alcools a pris depuis quelques années une importance extrême : ces composés sont devenus le point de départ de la préparation des alcalis alcooliques et des radicaux métalliques, ainsi que d'une multitude d'autres combinaisons. C'est assez dire quel intérêt présente la production des combinaisons de la glycérine avec les hydracides.

Trois de ces combinaisons, celle que la glycérine forme avec l'acide chlorhydrique, ont déjà été décrites par l'un de nous, et nous avons exposé avec détails les composés divers qui dérivent de l'action de l'iodure de phosphore sur la glycérine. Mais ces derniers composés sont étrangers à la série glycérique, et les chlorhydrines ne se prêtent que difficilement aux réactions. C'est pourquoi nous avons cru nécessaire de préparer les combinaisons de la glycérine avec l'acide bromhydrique. Nous avons obtenu la série complète de ces combinaisons et notamment la tribromhydrine, composé exempt d'oxygène et dont l'analogue chlorhydrique n'avait pas encore été préparé ; nous avons également observé la formation de diverses bromhydrines,

tout à fait distinctes des composés glycériques préparés jusqu'à ce jour : en effet, elles résultent de l'union de plusieurs équivalents de glycérine avec un seul équivalent d'acide bromhydrique; à ce point de vue, ces bromhydrines rappellent certains principes immédiats naturels, dont le sucre constitue la base. Les bromhydrines ont été préparées au moyen des bromures de phosphore, et nous avons, à cette occasion, examiné l'action des chlorures de phosphore sur la glycérine. Enfin nous avons fait réagir sur la dibromhydrine, l'ammoniaque et l'étain dans le but d'obtenir des composés analogues à ceux qui dériven de l'éther bromhydrique.

En résumé, le présent travail comprend trois parties :

1°. Action des chlorures de phosphore sur la glycérine;

2°. Action des bromures de phosphore sur la glycérine;

3°. Action de l'ammoniaque, de l'étain et du perbromure de phosphore sur la glycérine.

I. — *Action des chlorures de phosphore sur la glycérine.*

L'action des chlorures de phosphore sur la glycérine est analogue à celle de l'acide chlorhydrique; les principaux corps auxquels elle donne naissance sont la dichlorhydrine $C^6H^6Cl^2O^2$; la monochlorhydrine $C^6H^7ClO^4$, et l'épichlorhydrine $C^6H^5ClO^2$ .La préparation de ces corps et leur purification sont exactement semblables à celles des bromhydrines que nous décrivons plus loin. Seulement il est nécessaire d'opérer en présence d'un excès de glycérine pour modérer la réaction : les produits formés ne sont pas très-abondants. Ces trois chlorhydrines ont déjà été étudiées par l'un de nous : aussi croyons-nous inutile d'entrer ici dans de plus longs détails sur ce sujet.

II. — *Action des bromures de phosphore sur la glycérine.*

Les deux bromures de phosphore agissent de la même manière sur la glycérine; ils donnent naissance à plusieurs bromhydrines toutes comprises dans la formule générale

$$n\,C^6H^8O^6 + m\,HBr - p\,H^2O^2.$$

Voici la liste des combinaisons que nous avons réussi à isoler parmi les produits de cette réaction :

Monobromhydrine.. $C^6H^7BrO^4 = C^6H^8O^6 + HBr - 2HO$;
Épibromhydrine.... $C^6H^5BrO^2 = C^6H^8O^6 + HBr - 4HO$;
Dibromhydrine..... $C^6H^6Br^2O^2 = C^6H^8O^6 + 2HBr - 4HO$;
Hémibromhydrine.. $C^{12}H^9BrO^4 = 2C^6H^8O^6 + HBr - 8HO$?
Bromhydrine hexaglycérique...... $C^{36}H^{27}BrO^{14} = 6C^6H^8O^6 + HBr - 22HO$;

Divers liquides volatils dans le vide à 200 degrés et au-dessus qui paraissent être des bromhydrines;
Un composé bromuré volatil entre 65 et 67 degrés;

Acroléine....... $C^6H^4O^2$;
Une amide phosphorée....... $C^{12}H^9Br^2P = 2C^6H^5BrO^2 + PH^3 - 4HO$.

De plus nous avons obtenu :

Tribromhydrine. $C^6H^5Br^3 = C^6H^8O^6 + 3HBr - 6HO$;
Un corps amidé. $C^{12}H^{12}BrAzO^4 = 2C^6H^6Br^2O^2 + AzH^3 - 3HBr$;
Glycérammine.. $C^6H^9AzO^4 = C^6H^8O^6 + AzH^3 - 2HO$.

Voici comment on prépare et on isole les divers composés qui précédent :

On introduit dans un ballon 500 grammes de glycérine et on y ajoute peu à peu 500 à 600 grammes de bromure de phosphore liquide; après chaque addition de bromure, la température s'élève beaucoup et on refroidit le ballon avec de l'eau. Quand le mélange est terminé, on abandonne le tout pendant vingt-quatre heures, puis on l'introduit dans une cornue tubulée et on distille avec précaution jusqu'à ce que la masse commence à se boursoufler et à se carboniser. On recueille les produits dans un récipient refroidi et mis en communication avec un flacon rempli de potasse. Il est bon d'opérer en plein air ou sous une bonne cheminée et de se garantir autant que possible des vapeurs d'acroléine; les mêmes précantions sont nécessaires pendant toute la durée des purifications. Quand la distillation est terminée, on trouve dans le récipient deux couches liquides, l'une aqueuse,

l'autre très-dense et insoluble dans l'eau : le tout exhale une forte odeur d'acroléine.

Si l'on veut isoler l'acroléine, il suffit de chauffer le récipient lui-même pendant quelques heures dans un bain-marie après l'avoir mis en communication avec un petit ballon renfermant du chlorure de calcium fondu et de la litharge; on remplit au préalable le système d'acide carbonique. Après cette première distillation, le petit ballon est mis à son tour en communication avec un très-petit tube, et rempli d'acide carbonique; puis on le chauffe dans un bain-marie. On obtient définitivement quelques gouttes d'acroléine. Dans une opération bien conduite, la production de ce corps est peu considérable.

Quoi qu'il en soit, avant ou après la séparation de l'acroléine, on ajoute peu à peu au liquide distillé, dans le récipient même, de la chaux éteinte ou de la potasse jusqu'à sursaturation de l'acide et destruction de toute l'acroléine, et on sépare la couche aqueuse de la couche insoluble dans l'eau. On agite la couche aqueuse avec de l'éther, on filtre et on évapore rapidement la solution éthérée, ce qui fournit un premier produit (A); la couche liquide insoluble dans l'eau et traitée par la potasse en morceaux pendant quelques heures, constitue le second produit (B).

Enfin, on délaye dans l'eau les substances demeurées dans la cornue; on les sursature avec du carbonate de potasse, puis on agite avec de l'éther à plusieurs reprises. La séparation de l'éther est lente et exige de grandes quantités de ce liquide, parce que la masse traitée est demi-pâteuse et presque gélatineuse. On réunit les divers traitements éthérés, on les filtre, on distille l'éther au bain-marie, on achève de l'expulser en chauffant le résidu à 100 degrés dans une capsule; on obtient ainsi un troisième produit (C).

Le produit (A) est formé surtout par les substances les plus volatiles et par l'épibromhydrine;

Le produit (B) consiste principalement en épibromhy-

drine et dibromhydrine : il renferme également l'hémibromhydrine ;

Le produit (C) est un mélange de dibromhydrine, de monobromhydrine et de diverses autres substances.

On soumet ces divers produits à des distillations fractionnées systématiques, d'abord à feu nu, puis dans le vide. Voici comment sont dirigées ces distillations : On cherche d'abord à reconnaître aux environs de quelles températures distillent les principaux produits ; il suffit pour cela de fractionner les produits obtenus de 10 degrés en 10 degrés et de comparer leur abondance relative.

Cette connaissance acquise, on réunit à chaque produit principal les liquides distillés à des températures un peu inférieures et un peu supérieures, et on redistille ; on observe cette fois un point d'ébullition sensiblement fixe pendant quelque temps et situé en général plus bas que la température précédemment observée. On recueille séparément ce qui passe à cette température stationnaire.

On opère de même avec les divers produits de la première distillation ; ce qui fournit plusieurs produits à point d'ébullition à peu près stationnaire et plusieurs produits intermédiaires. Parmi ces derniers, on réunit ceux qui sont les plus voisins des températures stationnaires et on les redistille séparément, ce qui fournit en général une nouvelle quantité du produit volatil à une température fixe. Cela fait, on redistille isolément chacun des produits volatils à une température à peu près fixe, et on recueille cette fois ce qui passe à une température tout à fait stationnaire. On redistille encore une fois le produit et on en fait l'étude. On a ainsi isolé, entre autres, la dibromhydrine qui bout à 219 degrés, et l'épibromhydrine volatile à 138 degrés. Ces produits sont assez abondants ; mais si l'on se bornait à une simple distillation, on en obtiendrait fort peu. Après chaque distillation, surtout au début, il est nécessaire de faire digérer les produits avec de la potasse solide,

laquelle enlève l'eau, l'acroléine et l'acide bromhydrique.

On distille à feu nu tant que la température du thermomètre ne dépasse pas 240 degrés; au-dessus de cette température les bromhydrines seraient décomposées par la chaleur : il est alors nécessaire de continuer dans le vide la distillation du mélange après l'avoir neutralisé par la potasse, redissous dans l'éther, puis débarrassé d'éther, etc. (1).

Cette dernière distillation s'opère dans une cornue tubulée de $\frac{1}{4}$ de litre, à parois un peu épaisses, placée dans un bain d'huile et adaptée à un récipient tubulé à l'aide de bouchons; le tout est mis en communication par un tube de plomb avec une machine pneumatique ordinaire. Il est bon d'adapter au plateau de la machine une large cloche en communication avec la cornue; cette précaution régularise la pression et atténue l'effet des petites rentrées d'air accidentelles. Entre la machine pneumatique et le récipient tubulé, on place deux tubes en U, remplis de potasse en morceaux, pour arrêter les vapeurs acides : le tout joint à l'aide de tubes en caoutchouc.

Pour opérer ces distillations, nous faisons le vide à $0^m,01$ près environ; un vide plus complet ne nous a pas paru nécessaire : il aurait d'ailleurs prolongé beaucoup la durée des distillations, déjà fort lentes sous une pression de 1 centimètre cube. En effet, plus le vide est complet, plus est faible le poids de la vapeur formée dans un espace déterminé.

Le mélange des bromhydrines non volatiles à feu nu au-dessous de 240 degrés commence à distiller dans le vide vers 120 degrés. Les produits qui distillent de 120 à 160 degrés sont formés principalement par de la dibromhydrine, que l'on peut redistiller à feu nu. Entre 160 et 200 degrés, distillent l'amide phosphorée, $C^{12}H^9Br^2P$, et la monobromhydrine; de 200 à 220 degrés, passent des liquides sirupeux et mal défi-

(1) Dans ce résidu cristallise une partie de l'amide phosphorée $C^{12}H^9Br^2P$. Souvent même ce corps se montre déjà dans le produit (C).

nis. La distillation n'a pas été poussée plus loin. Dans la cornue restait un sirop épais et une matière noire cristallisée, la bromhydrine hexaglycérique. On redistille dans le vide une seconde et une troisième fois les premiers produits obtenus, en dosant le brome de temps en temps pour diriger la marche des opérations.

Nous allons décrire les diverses combinaisons dont nous venons d'indiquer la préparation.

1. *Monobromhydrine* : $C^6H^7BrO^4 = C^6H^8O^6 + HBr - 2HO$. — La monobromhydrine s'obtient par distillation dans le vide vers 180 degrés, dans la durée des opérations qui viennent d'être décrites. C'est un corps neutre, liquide, huileux, soluble dans l'éther, doué d'une saveur pénétrante et aromatique.

Après deux distillations dans le vide, l'analyse a donné :

C..	22,0	Le produit distillé une 3e fois dans le vide renfermait :
H..	3,6	
Br.	50,5	Br.... 51,3

La formule $C^6H^7BrO^4$ exige :

C......	23,2
H......	4,5
Br.....	51,6

Il y a un écart sensible entre l'analyse et la formule; mais cet écart s'explique par la difficulté de séparer la monobromhydrine des composés extrêmement analogues auxquels elle est mélangée.

La monobromhydrine, chauffée à feu nu, développe une odeur désagréable et se décompose; elle ne laisse pas de cendres. Elle distille dans le vide, vers 180 degrés, sous une pression comprise entre $0^m,01$ et $0^m,02$.

Traitée par la potasse aqueuse à 100 degrés pendant cent douze heures, elle se décompose avec formation de chlorure de potassium et de glycérine; aucun gaz ou composé volatil ne prend naissance dans cette réaction, mais il s'y forme

une petite quantité de matière noire et une trace d'un composé soluble dans l'éther.

2. *Epibromhydrine* : $C^6H^5BrO^2 = C^6H^8O^6 + HBr - 4HO$
$= C^6H^7BrO^4 - 2HO$
$= C^6H^6Br^2O^2 - HBr.$

L'épibromhydrine s'obtient en grande quantité dans la réaction des bromures de phosphore sur la glycérine. On l'isole par des distillations systématiques, comme il a été dit, en se guidant d'après la connaissance de son point d'ébullition, 138 degrés. C'est un liquide neutre, mobile, soluble dans l'éther, doué d'une odeur éthérée et d'une saveur pénétrante.

Ce corps renferme :

Première préparation.

Br...... 58,4

Seconde préparation.

C....... 25,8
H....... 3,3
Br...... 57,8

La formule $C^6H^5BrO^2$ exige :

C....... 26,3
H...... 3,7
Br...... 58,4

L'épibromhydrine est isomère avec le chlorure propionique. Entre l'épibromhydrine, la monobromhydrine et la glycérine existent les mêmes relations qu'entre les nitriles, les amides et l'ammoniaque.

La densité de l'épibromhydrine est égale à 1,615 à 14 degrés.

La densité de sa vapeur, déterminée à 178 degrés, a été trouvée égale à 5,78. Le nombre théorique correspondant à 4 volumes serait 4,66. Il est probable que cette densité a été déterminée à une température trop voisine du point d'ébullition; mais la décomposition facile de l'épibromhydrine interdisait d'élever plus haut la température.

L'épibromhydrine bout à 138 degrés.

Chauffée avec la potasse aqueuse à 100 degrés pendant cent douze heures, elle se saponifie avec formation de bromure de potassium, de glycérine et d'une trace de matière soluble dans l'éther. Aucun gaz, aucun corps volatil ne prend naissance dans la réaction.

L'oxyde d'argent humide décompose assez rapidement à 100 degrés l'épibromhydrine avec formation de bromure d'argent et de glycérine.

Traitée par le perbromure de phosphore, l'épibromhydrine fournit les mêmes composés que la dibromhydrine. Nous y reviendrons tout à l'heure. En même temps, une partie de l'épibromhydrine est détruite avec formation d'une matière noire et dégagement d'un mélange gazeux d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, d'hydrogène et de propylène.

Ce mélange, recueilli sur l'eau, contenait, dans 100 parties :

CO^2.........	5,5
C^6H^6........	5,5
H..........	11,0
CO.........	78,0

Voici comment il a été analysé : On a d'abord éliminé l'acide carbonique par la potasse, puis on a analysé une portion du gaz par détonation ; une autre portion a été traitée par le brome ; on a mesuré l'absorption, et on a fait détoner le résidu. Si l'on compare les résultats de la première analyse eudiométrique à ceux de la seconde, en tenant compte de l'absorption produite par le brome, on peut en déduire quel résultat aurait fourni l'analyse eudiométrique du gaz absorbé par le brome ; on reconnaît ainsi que 1 volume de ce gaz produit en brûlant 3 volumes d'acide carbonique, et donne lieu à une diminution totale de 5 volumes $\frac{1}{2}$: c'est donc du propylène.

Cette formation du propylène aux dépens de l'épibromhydrine nous a paru intéressante à constater.

3. *Dibromhydrine* : $C^6H^6Br^2O^2 = C^6H^8O^6 + 2HBr - 4HO$. —La dibromhydrine est le produit le plus abondant de la réaction des bromures de phosphore sur la glycérine. On l'isole par des distillations systématiques, en se guidant d'après la connaissance de son point d'ébullition : 219 degrés.

C'est un liquide neutre, soluble dans l'éther, doué d'une odeur éthérée analogue à celle des chlorhydrines.

Ce composé renferme :

C..........	16,7
H.........	2,7
Br.........	73,4

La formule $C^6H^6Br^2O^2$ exige :

C..........	16,5
H..........	2,7
Br.........	73,4

La densité de la dibromhydrine est égale à 2,11 à 18 degrés. Chauffée avec la potasse aqueuse à 100 degrés pendant cent douze heures, elle se décompose complétement avec formation de bromure de potassium, de glycérine et d'une trace d'un composé soluble dans l'éther. Nous reviendrons bientôt sur l'action qu'exercent sur la dibromhydrine l'ammoniaque, l'étain et le perbromure de phosphore.

Produits divers. — Après la séparation des trois bromhydrines précédentes, restent divers liquides intermédiaires beaucoup moins abondants, dont nous avons cherché à déterminer la nature; nous les décrirons dans l'ordre de leur volatilité.

4. Dès la première distillation on obtient un liquide particulier, volatil entre 100 et 125 degrés; une seconde distillation le résout en épibromhydrine et en un corps volatil entre 80 et 90 degrés; finalement on obtient une petite quantité d'un composé bromuré particulier, qui bout entre 65 et 67 degrés. Ce corps possède une odeur pénétrante, analogue à celle d'un éther allylique; c'est un liquide pe-

sant, neutre, soluble dans l'éther, peu ou point soluble dans l'eau. Il a donné à l'analyse :

C...........	32,9
H...........	5,4
Br..........	51,1

5. Entre l'épibromhydrine et la dibromhydrine existe un composé particulier dont l'existence est facile à constater, car il renferme beaucoup moins de brome que les deux composés entre lesquels il se trouve compris ; ce corps est peu abondant. C'est un liquide neutre, volatil au-dessous de 200 degrés, soluble dans l'éther, saponifiable par la potasse, de la même manière que la dibromhydrine, avec formation de bromure de potassium, d'un corps analogue ou identique à la glycérine et d'une trace de matière soluble dans l'éther. Nous n'avons pu le débarrasser entièrement de dibromhydrine ; mais, d'après les analyses de ce corps, son origine et ses réactions, nous le regardons comme une *hémibromhydrine* de la formule

$$C^{12}H^9BrO^4 = 2C^6H^8O^6 + HBr - 8HO.$$

Ce corps est analogue à l'iodhydrine que nous avons déjà décrite.

Il présente vis-à-vis de l'épibromhydrine la même relation que l'épibromhydrine vis-à-vis de la dibromhydrine. En effet, l'hémibromhydrine est de l'épibromhydrine privée de la moitié de son acide bromhydrique

$$C^{12}H^9BrO^4 = 2(C^6H^5BrO^2) - HBr,$$

de la même manière que l'épibromhydrine est de la dibromhydrine privée de la moitié de son acide bromhydrique

$$C^6H^5BrO^2 = C^6H^6Br^2O^2 - HBr.$$

6. Presque à la même température que la monobromhydrine, distille un composé blanc et cristallisé. Ce même corps cristallise d'ordinaire spontanément dans les produits non volatils à 240 degrés, quand on les a purifiés par la potasse et par l'éther avant de les distiller dans le vide.

On purifie cette substance en la faisant recristalliser dans l'éther bouillant. Elle se présente sous forme de cristaux blancs, brillants, prismatiques, volatils sans décomposition, peu solubles dans l'éther. La potasse aqueuse ne les attaque pas sensiblement à 100 degrés, même avec le concours du temps.

Ce corps renferme :

	Matière non distillée.
C.......	25,6
H.......	3,4
Br......	58,8

	Matière distillée.
C.......	26,6
H.......	3,1
Br......	59,1
P.......	10,5
	99,3

La formule $C^{12}H^{9}Br^{2}P$ exige :

C.......	26,5
H.......	3,3
Br......	58,8
P.......	11,4

Ce composé renferme sensiblement les mêmes quantités de carbone, d'hydrogène et de brome que l'épibromhydrine. Il se produit en vertu de quelque réaction secondaire; en effet, on peut le regarder comme une combinaison d'hydrogène phosphoré et d'épibromhydrine (*diépibromhydrophosphorile*)

$$C^{12}H^{9}Br^{2}P = 2\,C^{6}H^{5}BrO^{2} + PH^{3} - 4\,HO.$$

7. Après la monobromhydrine, distillent dans le vide, vers 200 degrés et au-dessus, diverses substances liquides et sirupeuses solubles dans l'éther et renfermant une grande quantité de brome. Nous n'avons pas réussi à les purifier et à les définir, mais nous avons constaté par l'analyse que

ces corps peuvent se représenter par la formule

$$nC^6H^2 + mHO + pHBr.$$

Ces substances paraissent donc être des bromhydrines.

8. Dans la cornue reste une substance noire et cristalline, imprégnée d'un liquide sirupeux. On lave le tout à l'éther froid, on isole ainsi un corps noir, fixe, cristallin, légèrement soluble dans l'éther bouillant.

Ce composé est exempt de phosphore, il contient :

C.......	50,0
H.......	6,5
Br... ..	18,6

La formule $C^{36}H^{27}BrO^{14} = 6C^6H^8O^6 + HBr - 22HO$ (*bromhydrine hexaglycérique*) exige :

C.......	49,7
H.......	6,2
Br......	18,4

La bromhydrine hexaglycérique présente des relations remarquables avec certains principes immédiats à base de sucre : c'est ainsi que, d'après les recherches de M. Mayer (1), la convolvuline et la jalappine répondent à la formule

$$6C^6H^6O^6 + 1 \text{ acide} - 10HO,$$

c'est-à-dire que la matière sucrée combinée à 1 équivalent d'acide renferme 36 équivalents de carbone, précisément comme la bromhydrine hexaglycérique. Les relations qui existent entre la glycérine et les diverses matières sucrées ont d'ailleurs été développées récemment par l'un de nous.

III. — *Action de l'ammoniaque, de l'étain et du perbromure de phosphore sur la dibromhydrine.*

Nous avons étudié l'action de l'ammoniaque, celle de l'étain et celle du perbromure de phosphore sur la dibrom-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCV, page 169 (1855).

hydrine; nous avons ainsi obtenu un alcali particulier, la *glycérammine*, $C^6 H^9 Az O^4$, et une bromhydrine exempte d'oxygène, la *tribromhydrine*, $C^6 H^5 Br^3$.

L'action de l'ammoniaque varie selon que la dibromhydrine est pure ou dissoute dans l'alcool.

1. Si l'on dirige un courant de gaz ammoniac dans la dibromhydrine pure, il s'y forme rapidement un abondant dépôt cristallin; bientôt la masse s'échauffe, se colore et se transforme en un mélange de bromhydrate d'ammoniaque et d'une matière amidée insoluble dans l'eau, l'éther, l'alcool, et l'acide acétique cristallisable. On l'épuise successivement par les trois premiers dissolvants, on obtient ainsi un corps solide, amorphe, plus ou moins coloré. Ce corps renferme :

C.......	33,5
H.......	5,9
Az......	7,4
Br......	38,5

La formule $C^{12} H^{12} Br Az O^4$ exige :

C.......	34,3
H.......	5,7
Az......	6,7
Br......	38,1

La formation de cette substance s'explique par l'équation suivante :

$$2\, C^6 H^6 Br^2 O^2 + 4\, Az H^3 = C^{12} H^{12} Br Az O^4 + 3\, (Az H^3, H Br).$$

On pourrait la regarder comme une *hémibromhydramide*.

Chauffé dans un tube, ce corps se carbonise en répandant une odeur de corne brûlée; chauffé fortement avec de la potasse, il dégage de l'ammoniaque; traité par l'acide nitrique chaud, il se change en une substance jaune probablement nitrée.

2. La formation de ce corps est accidentelle et peut être évitée; car si l'on dirige un courant de gaz ammoniac dans une solution de dibromhydrine dans l'alcool absolu, on

obtient du bromhydrate d'ammoniaque et le bromhydrate d'une nouvelle base, la *glycérammine*, $C^6H^9AzO^4 = C^6H^8O^6 + AzH^3 - 2HO$,

$$C^6H^6Br^2O^2 + 2AzH^3 = C^6H^9AzO^4, HBr + AzH^3, HBr.$$

La glycérammine est liquide, très-soluble dans l'eau et dans l'éther. L'éther ne l'enlève pas à sa dissolution aqueuse; mais si l'on décompose son bromhydrate par une solution de potasse extrêmement concentrée, la glycérammine se sépare sous forme huileuse; si l'on ajoute un peu d'eau, elle se redissout aussitôt. Son chlorhydrate est déliquescent ou plutôt extrêmement hygrométrique, il se dissout lentement mais entièrement dans l'alcool absolu; chauffé, il noircit et se décompose en répandant une forte odeur de corne brûlée.

Nous avons analysé son sel de platine; voici comment nous avons obtenu et purifié ce sel : Après avoir traité par le gaz ammoniac la dibromhydrine dissoute dans l'alcool absolu, nous avons repris le tout par l'alcool, filtré, évaporé au bain-marie et lavé le résidu avec de l'éther.

Cet éther évaporé a laissé un liquide que nous avons agité avec de l'acide chlorhydrique dilué; une petite partie s'y est dissoute; une autre partie, formée sans doute de dibromhydrine inaltérée, est demeurée insoluble dans l'acide; la solution chlorhydrique a été filtrée et réunie à la matière demeurée primitivement insoluble dans l'éther.

On a traité le tout par l'acide chlorhydrique fumant, évaporé à sec au bain-marie, repris par l'acide chlorhydrique fumant, et évaporé de nouveau à sec. Cette opération avait pour but de changer le bromhydrate en chlorhydrate. Après chaque évaporation, on lave le résidu avec un peu d'éther pour le purifier. Cela fait, on fait digérer le chlorhydrate formé avec l'alcool absolu, lequel ne le dissout qu'avec lenteur et difficulté. On filtre pour séparer le chlorhydrate d'ammoniaque demeuré insoluble, et on évapore à sec au bain-ma-

rie. On obtient ainsi le chlorhydrate de glycérammine encore mélangé avec quelque peu de sel ammoniac. On le redissout dans l'alcool et on mélange la solution avec du bichlorure de platine. Il se forme d'abord un précipité qui ne renferme que de l'ammoniaque, et il en est de même du premier dépôt obtenu en concentrant la liqueur. Cette concentration doit être exécutée à froid et dans le vide. Quand la liqueur est suffisamment concentrée, on y ajoute un mélange d'alcool absolu et d'éther, et on obtient, sous forme de petits grains orangés, le chlorure double de platine et de glycérammine.

Ce sel renferme :

C.......	13,0
H.......	2,9
Az......	4,6
Pt.......	32,9

La formule $C^6 H^9 Az O^4, HCl, PtCl^2$ exige :

C.......	12,2
H.......	3,3
Az......	4,7
Pt......	33,3

Ce sel chauffé éprouve une demi-fusion, puis il se décompose avec un boursouflement énorme; il reste un mélange de platine et de charbon, puis ce dernier brûle tout d'un coup.

Si l'on évapore à consistance de sirop les eaux mères du sel précédent, et si l'on y verse alors un mélange d'éther et d'alcool absolu, il se précipite un sel de platine distinct du précédent et beaucoup plus carboné, mais ce sel est visqueux et mal défini.

La monochlorhydrine traitée par l'ammoniaque fournit également de la glycérammine, mais en petite quantité.

3. Traitée par l'étain métallique à 140 degrés, la dibromhydrine se décompose avec formation de bromure d'étain et

d'un composé particulier insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et renfermant de l'étain. Nous n'avons pu engager ce corps dans aucune combinaison cristallisable.

4. Si on distille un mélange de dibromhydrine ou d'épibromhydrine et de perbromure de phosphore, le produit de la réaction traité par l'eau, puis distillé, fournit :

1°. Entre 175 et 180 degrés, la *tribromhydrine:* $C^6 H^5 Br^3 = C^6 H^8 O^6 + 3 H Br - 6 HO$;

2°. Vers 210 degrés un composé particulier, $C^6 H^7 Br^3 O^2$, lequel peut être regardé soit comme un hydrate de tribromhydrine, $C^6 H^5 Br^3 + 2 HO$, soit comme un bromhydrate de dibromhydrine, $C^6 H^6 Br^2 O^2 + HBr$.

La *tribromhydrine* est un liquide pesant, volatil vers 180 degrés, lentement décomposable par l'eau, légèrement fumant au contact de l'air. L'oxyde d'argent humide la décompose à 100 degrés avec régénération de glycérine.

L'analyse a donné :

C.......	11,0
H.......	2,1
Br......	86,2
	99,3

La formule $C^6 H^5 Br^3$ exige :

C.......	12,8
H.......	1,8
Br......	85,4

L'hydrate de tribromhydrine, volatil vers 210 degrés, est de même décomposé par l'oxyde d'argent humide à 100 degrés avec régénération de glycérine.

Il renferme :

C.......	12,2
H.......	2,7
Br......	79,0

La formule $C^6 H^5 Br^3 + 2 HO$ exige :

C.......	12,0
H.......	2,3
Br......	80,1

La tribromhydrine fait partie de la troisième série des composés glycériques et correspond aux corps gras naturels; mais elle s'en distingue parce qu'elle n'est plus neutre comme les autres corps de la troisième série, circonstance facile à expliquer par la grande énergie chimique de l'acide bromhydrique, lequel forme les $\frac{7}{8}$ de la tribromhydrine.

Dans la formation de la tribromhydrine tout l'oxygène de la glycérine se trouve éliminé sous forme d'eau.

Ce corps est isomère avec le bromure de propylène bromé, et avec l'éther propylbromhydrique bibromé; il serait possible que l'un de ces deux corps traité par l'oxyde d'argent humide éprouvât la même transformation que la tribromhydrine et produisît de la glycérine.

Les faits qui précèdent établissent une fois de plus l'existence de trois séries distinctes de trois combinaisons glycériques formées par 1 équivalent de glycérine uni à 1, 2, 3 équivalents d'acide; ils montrent qu'en dehors de ces trois séries fondamentales existent des composés formés par l'union d'un équivalent d'acide avec plusieurs équivalents de glycérine, composés dont les analogues se retrouvent parmi les principes immédiats naturels à base de sucre. Enfin, l'existence de la glycérammine, conforme aux analogies de la glycérine avec l'alcool, fournit le premier exemple d'un alcaloïde formé par une matière sucrée.

REMARQUES SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES CORPS CONJUGUÉS;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

D'après les travaux de M. H. Kopp et ceux de divers autres savants, il existe entre les points d'ébullition des éthers, des alcools et des acides homologues certaines relations qui permettent de prévoir le point d'ébullition des composés nouveaux appartenant aux mêmes séries.

Des rapports analogues ont été établis entre les volumes spécifiques de ces mêmes composés (1).

Je me propose de montrer ici que ces relations peuvent être généralisées et étendues aux corps conjugués polyatomiques, pourvu qu'on les présente sous une forme un peu différente : il suffit de comparer les corps qui se combinent et qui s'éliminent avec le corps auquel ils donnent naissance.

(1) *Voyez* dans Gmelin, *Handbuch der Chemie*, t. I, pages 58, 74 (1843) et tome IV, pages 42 et 50 (1848), les spéculations et les recherches de MM. Le Royer et Dumas, Persoz, Kopp, Rieckher, Schrœder, Ammermüller, Gerhardt, Lœwig, etc., sur les volumes atomiques et sur les points d'ébullition. Voir aussi *Rapport annuel* présenté par Berzelius, le... 1840, p. 13; 1841, page 9; 1842, pages 1 et 282; 1843, page 1; 1845, page 15; 1846, page 22; 1847, page 14 (traduction française). — DUMAS, *Philosophie chimique*. — *Archives des Sciences physiques et naturelles*, tome I, page 1, critique par M. Marignac; *Annuaire de Millon*, 1846, page 819, critique par M. Pierre. *Voir* les recherches ultérieures de MM. Kopp, Pierre, Filhol, Avogrado, Groshans, Schrœder, Kremers, etc., dans *Jahresb.* von J. Liebig et H. Kopp, für 1847 et 1848, pages 40, 60 et 93; für 1849, page 21; für 1850, pages 22 et 56; für 1851, pages 22 et 48; für 1852, page 14; für 1853, page 75; für 1854, page 19. Et Kopp, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCIII, p. 129; tome XCIV, page 257; tome XCV, pages 121, 307; tome XCVI, pages 1, 153, 303 (1855); tome XCVII, page 374; t. XCVIII, pages 265, 367 (1856).

J'ai été conduit également à appliquer les mêmes relations au calcul de quelques autres propriétés des éthers, telles que les chaleurs de combustion, les chaleurs spécifiques et les indices de réfraction. Je donnerai les résultats auxquels je suis arrivé. Ces résultats se déduisent pour la plupart des considérations suivantes : Les composés organiques conjugués, analogues aux éthers et aux corps gras, sont formés de deux principes carbonés unis par une affinité faible ; ceux-ci conservent leurs propriétés fondamentales à peine altérées dans l'acte de la combinaison. Aussi les propriétés physiques du corps conjugué peuvent-elles, en général, être calculées approximativement, soit à l'aide des idées applicables aux mélanges, soit en regardant leurs différences comme proportionnelles aux différences des équivalents. On peut d'ailleurs calculer ces propriétés avec une approximation au moins égale à la loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques. Presque toutes les considérations par lesquelles on a cherché à prévoir les propriétés physiques des corps conjugués, reviennent au fond, dans ce qu'elles ont de solide, à envisager les corps générateurs.

I. — *Points d'ébullition.*

Les calculs que je vais indiquer doivent être appliqués seulement à des composés de même condensation et de constitution moléculaire analogue; ils ne sont qu'approximatifs et permettent de prévoir, à 10 ou 15 degrés près, des points d'ébullition compris entre 0 et 360 degrés.

Prenons pour point de départ un composé oxygéné :

1. Un équivalent de ce composé se combine avec 1 équivalent d'un acide monobasique ou corps analogue avec séparation de 2 équivalents d'eau.

La différence entre le point d'ébullition (E) du composé oxygéné et le point d'ébullition (e) du composé formé sera

à peu près la même que celle qui existe entre le point d'ébullition (F) de l'alcool et le point d'ébullition (*f*) de l'éther formé par ce même acide (1) : $E - e = F - f \pm \alpha$. On peut dire encore : la différence entre le point d'ébullition de cet éther et celui du composé conjugué correspondant sera à peu près la même que celle qui existe entre le point d'ébullition de l'alcool et celle du corps oxygéné. Il est facile de voir que ce second énoncé rentre dans le premier. Exemples :

	Différences.
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés........................	67°.
L'éther chlorhydrique, $C^4H^6O^2 + HCl - 2HO$, à 11° (Pierre)..	
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés. (Berthelot.)	53°.
La monochlorhydrine, $C^6H^8O^6 + HCl - 2HO$, à 227°. (Berth.)	
L'acide phénique, $C^{12}H^6O^2$, bout à 188 degrés. (Kopp.).......	52°.
Le chlorure phénique, $C^{12}H^6O^2 + HCl - 2HO$, à 136°. (Sérugh.)	
L'acide acétique, $C^4H^4O^4$, bout à 117 degrés. (Kopp.)	62°.
Le chlorure acétique, $C^4H^4O^4 + HCl - 2HO$, à 55°. (Gerhardt.).	
L'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, bout à 163 degrés. (Pierre.).......	68°.
Le chlorure butyrique, $C^8H^8O^4 + HCl - 2HO$, à 95°. (Gerhardt.)	
L'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, bout à 249 degrés. (Kopp.)......	53°.
Le chlorure benzoïque, $C^{14}O^6O^4 + HCl - 2HO$, à 196°. (Kopp.).	
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés........................	8°.
L'éther iodhydrique, $C^4H^6O^2 + HI - 2HO$, bout à 70°. (Pierre.)	
L'alcool allylique, $C^6H^6O^2$, bout à 103°. (Cahours et Hoffmann.)	2°.
L'éther allyliodhydrique, $C^6H^6O^2 + HI - 2HO$, à 101°. (B. et L.)	
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés........................	42°.
L'éther, $C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - 2HO$, bout à 36 degrés.........	
L'alcool allylique, $C^6H^6O^2$, bout à 103 degrés................	40°,5.
L'éther allyléthylique, $C^6H^6O^2 + C^4H^6O^2 - 2HO$, à 62°,5. (B. et L.)	
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés........................	15°,5
L'éther allyléthylique, $C^4H^6O^2 + C^6H^6O^2 - 2HO$, à 62°,5.....	
L'alcool allylique, $C^6H^6O^2$, bout à 103 degrés................	17°.
L'éther allylique, $C^6H^6O^2 + C^6H^6O^2 - 2HO$, vers 86°. (B. et L.).	

(1) Cet énoncé est très-analogue à celui de Rieckher.

Au lieu de comparer un corps oxygéné et son dérivé, il est préférable de comparer entre eux deux corps conjugués de même ordre, deux éthers par exemple, car les résultats sont d'autant plus probables que l'on compare des corps plus analogues :

	Différences.
L'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl, bout à 11 degrés............	59°.
L'éther iodhydrique, C^4H^5I, bout à 70 degrés...............	
L'éther amylchlorhydrique, $C^{10}H^{11}Cl$ bout à 104 degrés. (Kopp.)	44°.
L'éther amyliodhydrique, $C^{10}H^{11}I$, bout à 148 degrés. (Kopp.)..	
Le chlorure phénique, $C^{12}H^5Cl$ bout à 136 degrés............	54°.
L'iodure phénique, $C^{12}H^5I$, vers 190 degrés. (Sérugham.).....	

Il serait inutile de multiplier ces exemples, ils rentrent pour la plupart dans les relations de Kopp.

Je ferai seulement remarquer que ces diverses relations sont principalement applicables aux composés ternaires de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; d'ailleurs elles ne se vérifient plus aussi bien quand on les applique soit aux corps dont l'équivalent est très-faible, soit aux corps dont l'équivalent est très-élevé.

C'est ce qu'il est facile de vérifier en étudiant les composés qui renferment plus de 14 ou 16 équivalents de carbone; leurs points d'ébullition sont souvent beaucoup plus voisins les uns des autres que ne l'indiquerait le calcul. Au contraire, les composés méthyliques, dont l'équivalent est très-faible, sont fréquemment ou gazeux ou beaucoup plus volatils qu'on ne pourrait l'induire de leurs relations avec les composés alcooliques.

2. A 1 équivalent d'un corps oxygéné se combinent 2 équivalents d'un acide monobasique ou corps analogue, avec séparation de 4 équivalents d'eau; la différence qui existe entre le point d'ébullition du composé formé et le point d'ébullition du composé correspondant, formé par un seul équivalent du même acide, est à peu près la même que celle qui existe entre le point d'ébullition de l'alcool

et le point d'ébullition de l'éther formé par le même acide. Ce cas rentre donc dans le précédent. On peut encore dire que la différence qui existe entre le point d'ébullition du corps oxygéné et le point d'ébullition du composé qu'il forme avec 2 équivalents d'acide est double de celle qui existe entre le point d'ébullition de l'alcool et le point d'ébullition de l'éther formé par le même acide. Voici tous les exemples que je connais :

	Différences
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés........................	67°.
L'éther chlorhydrique, $C^4H^6O^2 + HCl - 2HO$, bout à 11°....	
La monochlorhydrine, $C^6H^8O^6 + HCl - 2HO$, bout à 227°...	49°.
La dichlorhydrine, $C^6H^8O^6 + 2HCl - 4HO$, à 178°. (B.).....	
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés........................	37°.
L'éther bromhydrique, $C^4H^6O^2 + HBr - 2HO$, à 41°. (P.)...	
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés................	61 : 2 = 30,5
La dibromhydrine, $C^6H^8O^6 + 2HBr - 4HO$, à 219°. (B. et L.)	
Le glycol, $C^4H^6O^4$, bout vers 195 degrés. (Wurtz.)...........	63 : 2 = 31,5
Le bromure d'éthylène, $C^4H^6O^4 + 2HBr - 4HO$, à 132°. (Pierre.)	
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés........................	4°.
L'éther acétique, $C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - 2HO$, à 74°. (Pierre.)....	
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés..................	5 : 2 = 2,5.
La diacétine, $C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 - 4HO$, bout à 275° (B.)....	
Le glycol, $C^4H^6O^4$, bout vers 195 degrés....................	10 : 2 = 5.
Le glycol diacétique, $C^4H^6O^4 + 2C^4H^4O^4 - 4HO$, à 185°. (Wurtz.)	
L'acide acétique, $C^4H^4O^4$, bout à 117 degrés................	43°.
L'éther acétique, $C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 - 2HO$, bout à 74 degrés..	
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés..................	89 : 2 = 44,5
La diéthyline, $C^6H^8O^6 + 2C^4H^6O^2 - 4HO$, bout à 191 degrés (B.).	
Le glycol, $C^4H^6O^4$, bout vers 195 degrés....................	90 : 2 = 45
L'acétal (glycol diéthylique), $C^4H^6O^4 + 2C^4H^6O^2 - 4HO$, bout vers 105 degrés. (Stass.)...........................	

Le point d'ébullition du méthylal (méthylglycol diméthylique) s'accorde également avec ce qui précède, si l'on admet que le point d'ébullition du méthylglycol serait situé

vers 195° — 20° = 175. En effet :

L'acide acétique, $C^4H^4O^4$, bout à 117 degrés.................	61°.
L'éther méthylacétique, $C^4H^4O^4 + C^2H^4O^2 - 2HO$, bout à 56°..	
Le méthylglycol, $C^2H^4O^4$, par hypothèse à 175 degrés..........	133:2=66,5
Le méthylal, $C^6H^8O^4 = C^2H^4O^4 + 2C^2H^4O^2 - 4HO$, à 42°. (Malag.)	(1)

3. A un équivalent d'un corps oxygéné se combinent 3 équivalents d'un acide monobasique ou corps analogue avec séparation de 6 équivalents d'eau ; la différence entre le point d'ébullition du composé formé et le point d'ébullition du composé correspondant formé par 2 équivalents du même acide est la même que celle qui existe entre le point d'ébullition de l'alcool et le point d'ébullition de l'éther formé par le même acide. Ce cas rentre dans le premier. On peut dire encore que la différence qui existe entre le point d'ébullition du composé formé par 3 équivalents d'acide et le point d'ébullition du corps oxygéné est triple de la différence qui existe entre le point d'ébullition de l'alcool et le point d'ébullition de l'éther formé par le même acide.

Voici tous les exemples que je connais :

---

(1) De même :

L'éther méthylique, $C^4H^6O^2$ bout à — 21° (B.). L'éther méthylchlorhydrique, $C^2H^3Cl = C^4H^6O^2 + HCl - C^2H^4O^2$, bout à — 22° (B.).	1 degré.
Le méthylal, $C^6H^8O^4$, bout à 42 degrés. L'éther méthylchlorhydrique chloré, $C^2H^2Cl^2 = C^6H^8O^4 + 2HCl - 2C^2H^4O^2$? bout à 30°,5 (Regnault.)	11,5 : 2=5,7

Mais pour que ce rapprochement eût une valeur réelle, il faudrait prouver que les deux derniers corps appartiennent à la même série.

	Différences.
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés........................	37°.
L'éther bromhydrique, $C^4H^6O^2 + HBr - 2HO$, bout à 41°.....	
La dibromhydrine, $C^6H^8O^6 + 2HBr - 4HO$, à 219 degrés....	39°.
La tribromhydrine, $C^6H^8O^6 + 3HBr = 6HO$, vers 180°. (B. et L.)	
Ou bien encore	
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés.................	100:3 = 33,3
La tribromhydrine, $C^6H^8O^6 + 3Br - 6HO$, bout vers 180°....	
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés........................	15°,5.
L'éther allyléthylique, $C^4H^6O^2 + C^6H^6O^2 - 2HO$, à 62°,5.....	
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés.................	48 : 3 = 16
La triallyline, $C^6H^8O^6 + 3C^6H^6O^2 - 6HO$, à 232°. (B. et L.)....	
L'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl, bout à 11 degrés.............	24°.
L'éther ordinaire, $C^8H^{10}O^2 = C^4H^5Cl + C^4H^6O^2 - HCl$, à 36°..	
Le chloroforme, C^2HCl^3 (trichlorhydrine méthylique?) à 63°. (P.)	85 : 3 = 28
La triéthyline méthylique, $C^{14}H^{16}O^6 = C^2H^3Cl^3 + 3C^4H^6O^2 - 3HCl$, bout à 146 degrés. (Kay.)........................	
Le protochlorure de phosphore, PCl^3, bout à 78 degrés. (Pierre.)	113 : 3 = 37
L'éther phosphoreux, $PCl^3 + 3C^4H^6O^2 - 3HCl$, à 191°. (Railton.)	
Le chlorure de silicium, $SiCl^3$, bout à 59 degrés. (Pierre.)......	106 : 3 = 35
L'éther silicique, $SiCl^3 + 3C^4H^6O^2 - 3HCl$, à 165°. (Ebelmen.)	(1)

On pourrait calculer de même le point d'ébullition des composés formés par plusieurs acides différents; il serait facile d'étendre ces calculs aux séries formées par plus de 3 équivalents d'acide, mais cette généralisation serait à présent sans objet.

4. Les relations précédentes peuvent être renversées;

---

(1) L'exemple du chlorure de silicium et de l'éther silicique doit être pris avec réserve, car leurs formules représentent 3 volumes de vapeur, tandis que toutes les autres correspondent à 4 volumes. Le point d'ébullition, 75 degrés, de l'éther chlorhydrique bichloré $C^4H^3Cl^3$ s'accorde également approximativement avec les considérations précédentes, et tendrait à assimiler ce corps à la trichlorhydrine éthylique. Il en est de même de la triacétine éthylique volatile au-dessus de 250 degrés, signalée récemment par M. Wurtz.

c'est-à-dire, connaissant le point d'ébullition d'un composé chlorhydrique ou acétique, ou de tout autre, on peut calculer le point d'ébullition du composé oxygéné dont il dérive. On peut également passer du point d'ébullition d'un composé chlorhydrique au point d'ébullition du composé acétique correspondant par exemple : il suffit de généraliser la relation qui existe entre l'éther chlorhydrique et l'éther acétique, etc.

5. Si on enlève à un corps 2 équivalents d'eau, le point d'ébullition s'abaisse de 100 à 110 degrés environ (1), toutes choses égales d'ailleurs. Exemples :

	Différences.
L'alcool amylique, $C^{10}H^{12}O^2$, à 132 degrés. (Cahours.).........	97°.
L'amylène, $C^{10}H^{10}$, vers 35 degrés. (Frankland.).............	
La glycérine, $C^6H^8O^6$, vers 280 degrés....................	225 : 2
L'acroléine, $C^6H^4O^2$, bout vers 55 degrés. (Redtenbacher.)....	= 112,5
La monobromhydrine, $C^6H^7BrO^4$ (point calculé), vers 243 degrés.	105°.
L'épibromhydrine, $C^6H^5BrO^2$, bout à 138 degrés............	
La monochlorhydrine, $C^6H^7ClO^4$, bout à 227 degrés.........	102°.
L'épichlorhydrine, $C^6H^5ClO^2$, bout vers 125 degrés. (B.)......	

Si l'équivalent des corps est très-élevé, cette différence diminue.

6. On peut à l'aide de ces relations calculer le point d'ébullition de l'éther allyliodhydrique et celui de l'alcool allylique, en prenant celui du bromure de propylène pour point de départ. En effet, le bromure de propylène bout à 145, donc le propylglycol, qui en diffère par l'élimination de 2HBr remplacés par 4HO, doit bouillir vers $145 + 2.37 = 219°$, et l'iodure de propylène (2HBr remplacé par 2HI) vers $145 + 2.31 = 207°$.

Donc l'alcool allylique doit bouillir vers $219 - 110 = 109$, il bout à 103 degrés,
et l'éther allyliodhydrique vers $207 - 110 = 97$, il bout à 101 degrés.

(1) *Voyez* Schrœder dans Gmelin, *Handbuch der Chemie*, tome IV, page 53 (1848).

De l'ensemble des relations qui précèdent on peut en conclure un grand nombre d'autres; j'en citerai deux exemples : la fixation de HCl doit élever le point d'ébullition d'un corps de $110 - 66 = 44$ degrés environ (1).

L'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$, bout à 161 degrés. (Berthelot.)	}	45°.
Son monochlorhydrate solide, $C^{20}H^{16}HCl$, à 206 degrés. (B.)..	}	
L'amylène, $C^{10}H^{10}$, bout vers 35 degrés.....................	}	67°.
L'éther amylchlorhydrique, $C^{10}H^{11}Cl$, bout à 102 degrés. (P.).	}	
Le caprylène, $C^{16}H^{16}$, bout à 125 degrés. (Bouis.)............	}	50°.
L'éther caprylchlorhydrique, $C^{16}H^{17}Cl$, à 175 degrés. (Bouis.)..	}	

La fixation de HBr doit élever le point d'ébullition d'un corps de $110 - 37 = 73$ degrés environ :

L'éther allylbromhydrique, C^6H^5Br, bout vers 62°. (Cahours.)...	}	83°.
Le bromure de propylène, $C^6H^6Br^2$, bout à 145 degrés..... ..	}	
Le propylène bibromé, $C^6H^4Br^2$, bout à 120 degrés. (Cahours.).	}	72°.
Le bromure de propylène bromé, $C^6H^5Br^3$, à 192°. (Cahours.)..	}	
L'amylène, $C^{10}H^{10}$, bout vers 35 degrés	}	84°.
L'éther amylbromhydrique, $C^{10}H^{11}Br$, bout à 119°. (Pierre.)...	}	
Le caprylène, $C^{16}H^{16}$, bout à 125 degrés....................	}	65°.
L'éther caprylbromhydrique, $C^{16}H^{17}Br$, bout vers 190°. (Bouis.).	}	

7. On peut remarquer que l'abaissement du point d'ébullition d'un corps produit par l'élimination de 2 équivalents d'eau, s'applique également aux composés formés par l'union de deux autres corps avec élimination de 2 équivalents d'eau; on ajoute les nombres E, f, qui expriment les points d'ébullition de ces deux corps et on en retranche 110 ou 120 degrés : $E + f - 120 = F$.

Soit, en effet, l'éther acétique formé par l'union de l'acide acétique et de l'alcool avec élimination de 2HO :

---

(1) 110 répond à la fixation de 2HO; 66 est la différence entre le point d'ébullition de l'alcool et celui de l'éther chlorhydrique.

L'acide acétique bout à.....	117°	= E.
L'alcool bout à..........	78	= *f*.
	195	
L'éther acétique bout à.....	74	= F.
Différence...	121	
L'acide butyrique bout à...	163	= E.
L'alcool bout à...........	78	= *f*.
	241	
L'éther butyrique bout à...	119 (Pierre).	= F.
Différence...	122	

Il suffit que cette relation empirique soit vérifiée dans un ou deux cas particuliers pour qu'elle s'étende à tous les éthers, d'après les rapports établis par Kopp. Par suite elle embrasse les diverses généralisations développées ci-dessus (1).

8. Je vais même indiquer une conséquence assez singu-

(1) Voici quelques applications de cette formule approximative aux composés chlorés envisagés comme des éthers polyatomiques; j'indiquerai tous les exemples que je connais d'éthers chlorés volatils sans décomposition.

(*a*) Le chloréthéral de Darcet, $C^4H^4Cl^2O^2$, peut être regardé comme l'éther du glycol monochlorhydrique $C^4H^5ClO^2$. Or ce dernier corps devrait bouillir vers le milieu de l'intervalle des températures d'ébullition du glycol et du chlorure d'éthylène, c'est-à-dire vers $\frac{195+82}{2} = 138^\circ$, et son éther vers $2.138 - 110 = 168$ degrés; or il bout à 180 degrés.

(*b*) L'éther méthylique monochloré, $C^4H^4Cl^2O^2$, peut être regardé comme l'éther d'un composé analogue $C^2H^3ClO^2$; or ce corps devrait bouillir à 66 degrés environ au-dessus du chlorure de méthyle monochloré, c'est-à-dire vers 97 degrés, et son éther vers $2,97 - 110 = 84$; il bout à 105 degrés.

(*c*) L'éther méthylique bichloré, $C^4H^2Cl^4O^2$, peut être dérivé du chloroforme; il représenterait l'éther de la dichlorhydrine méthylique $C^2H^2Cl^2O^2$; or ce corps devrait bouillir à 66 degrés au-dessus du chloroforme, c'est-à-dire vers 129 degrés, et son éther vers $2.129 - 110 = 118$ degrés, il bout vers 130 degrés.

(*d*) L'éther méthylique trichloré, C^2Cl^3O, s'il représentait 2 volumes, pourrait être regardé comme l'éther du composé $C^2HCl^3O^2$ dérivé du perchlorure de carbone C^2Cl^4; $C^2HCl^3O^2$ devrait bouillir à $78 + 66 = 144$, et son éther à $2.144 - 110^\circ = 178$. Mais C^2Cl^3O représente 4 volumes: son point d'ébullition sera donc situé vers $\frac{178}{2} = 79^\circ$. Ce corps bout vers 100 degrés.

(*e*) L'éther méthylacétique trichloré de Laurent, $C^6H^3Cl^3O^4$, peut être regardé comme un composé tétratomique correspondant au perchlorure de

lière qui se déduit de cette relation empirique ; elle conduit à une formule générale qui comprendrait toutes les autres. On a vu plus haut que la différence entre les points d'ébullition des corps d'une même série est à peu près constante, si la différence entre leurs équivalents est constante : $E - e = F - f \pm \alpha$; d'où l'on tire : $E + f - e = F \pm \alpha$; c'est-à-dire, donnant à l'équation transformée une signification physique, on en conclut que le point d'ébullition d'un corps conjugué est sensiblement égal à la somme des points d'ébullition des corps générateurs diminuée du point d'ébullition du corps éliminé.

Exemples : (*a*) l'éther valérique peut être regardé comme formé par la réaction de l'acide valérique sur l'éther acétique avec élimination d'acide acétique :

L'éther acétique bout à......	74°	$= E$;
L'acide valérique bout à.....	175	$= f$;
	249	
L'acide acétique bout à.......	117	$= e$;
	132	$= F \pm \alpha$;
Or l'éther valérique bout à...	133,5	$= F$.

Cette relation s'applique aux divers éthers de la même manière.

(*b*) L'acide acétique anhydre peut être regardé comme formé par l'union de 2 équivalents d'acide acétique avec séparation de 2 équivalents d'eau :

Or l'ac. acétique bout à $117 \times 2 =$	234	$= E + f$;
L'eau bout à..............	100	$= e$;
	134	$= F \pm \alpha$;
L'acide acétique anhydre bout à	137 (K.)	$= F$.

carbone (pourvu que le chlore n'ait pas agi sur l'acide acétique)

$$C^6H^3Cl^3O^4 = C^2Cl^4 + C^4H^4O^4 - HCl.$$

Or l'éther acétique $C^8H^8O^4 = C^4H^5Cl + C^4H^4O^4 - HCl$, bout à 63 degrés au-dessus de l'éther chlorhydrique.

Donc $C^6H^3Cl^3O^4$ doit bouillir à $78 + 63 = 141$.

Or il bout vers 145 degrés.

Mais ces applications se rattachent à une manière spéciale et non encore démontrée par l'expérience d'envisager la constitution des composés chlorés.

(c)	L'amylène bout vers.....	35°	= E;
	L'eau................	100	= f;
		135	= E + f ± α;
	L'alcool amylique à.....	132	= F.

(*d*) Si l'on calcule de même le point d'ébullition d'un éther en le représentant au moyen d'un acide uni à l'alcool avec séparation d'eau, on trouvera entre le calcul et l'expérience une différence sensiblement constante de 20° = α.

Peut-être pourrait-on rattacher cette formule à la considération des quantités totales de chaleur nécessaires pour faire prendre aux corps l'état gazeux; mais comme je ne puis la justifier par des considérations physiques certaines, je croirais manquer à la prudence en m'étendant plus longtemps sur des hypothèses.

9. Quoi qu'il en soit, et sans prétendre discuter ici complétement la question, je rappellerai que tous les rapports qui précèdent doivent être regardés surtout comme empiriques et propres à fournir des approximations utiles dans la pratique; ils ne sauraient constituer une loi proprement dite, mais ils en sont l'indice. Alors même qu'ils seraient l'expression d'une loi réelle, on ne doit pas espérer en déduire des résultats absolus, pour divers motifs : en effet, le point d'ébullition d'un corps dépend de plusieurs variables distinctes de son équivalent : d'une part, il change avec la pression; or, les tensions de vapeur et par suite les points d'ébullition correspondants paraissent varier avec la température suivant des lois individuelles; d'autre part, la température d'ébullition des corps, tels que l'eau, qui prennent immédiatement une densité de vapeur proportionnelle à leur équivalent, ne saurait être comparable à la température d'ébullition des corps, tels que l'acide acétique, qui ne prennent l'état gazeux parfait qu'à une température beaucoup plus haute. Enfin, l'état moléculaire des corps exerce une grande influence sur le point d'ébullition : c'est ainsi que le carbure

principal de l'essence du pin maritime

bout à .... 161 degrés (B.)

et l'isotérébenthène bout à .... 177 degrés (B.)

Différence..... 16

Or, ces deux carbures sont isomères et doués de propriétés physiques et chimiques presque identiques, et cependant la différence qui existe entre leurs températures d'ébullition est du même ordre de grandeur que les écarts signalés précédemment entre les résultats du calcul et ceux de l'expérience.

II. — *Volumes spécifiques.*

On peut développer de la même manière les différences qui existent entre les volumes spécifiques des éthers et les étendre aux corps conjugués polyatomiques. Mais ces relations paraissent se rattacher à des principes plus généraux, que je signalerai également ici.

Quand deux ou plusieurs corps se combinent, la somme des volumes qu'ils occupaient d'abord éprouvera une contraction ou une dilatation d'autant plus faible qu'il s'agira d'affinités moins actives et exercées entre corps analogues entre eux. C'est précisément le cas des combinaisons organiques conjuguées. Ainsi, le volume d'un composé tendra à être égal à la somme des volumes des corps générateurs diminués du volume des corps éliminés : $V = v + v' - v'' \pm \alpha$. Remarquons d'ailleurs que ces divers volumes sont proportionnels au quotient de l'équivalent des corps par leurs densités respectives : on sait que ce quotient est appelé volume spécifique.

Voici quelques exemples propres à montrer la généralité de cette relation. Ils portent sur des densités comprises entre 0,7 et 2,4.

Le volume spécifique de l'éther (1) :

$$\begin{cases} C^4H^5O = C^4H^6O^2 - HO; \\ C^8H^{10}O^2 = 2\,C^4H^6O^2 - 2\,HO; \end{cases}$$

(1) J'emprunte cet exemple à M. Kopp.

Est représenté par le nombre..............	$106 = V$	106,0
Or le volume spécifique de l'alcool $= 62 \times 2 =$	$124 = v + v'$	
Et le volume spécifique de l'eau $=$	$19 = v''$	
	$105 = V \pm \alpha$	105,0

Le volume spécifique de l'éther acétique, $C^8H^8O^4 = C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 - 2HO$, est représenté (K.) par le nombre..............	$107,4 = V$	107,4
Or le volume spécifique de l'alcool (K.)........	$62,2 = v$	
Celui de l'acide acétique (K.)................	$63,5 = v'$	
	125,7	
Le volume spécifique de l'eau..............	$18,8 = v''$	
	$106,9 = V \pm \alpha$	106,9

Cette vérification entraîne l'application de la formule à tous les éthers, d'après les relations établies par Kopp entre ces corps.

Le volume spécifique de l'acide acétique anhydre $\left\{ \begin{array}{l} C^2H^3O^3 = C^4H^4O^4 - HO \\ C^8H^6O^6 = 2C^4H^4O^4 - 2HO \end{array} \right\}$ est représenté (K.) par le nombre....................	109,9	109,9
Or le vol. sp. de l'ac. acét. hydraté, $63,5 \times 2 =$	127,0	
Le volume spécifique de l'eau..........	18,8	
	108,2	108,2

		Différenc.
Le vol. spéc. de l'éther chlorhydrique, $C^4H^6O^2 + HCl - 2HO$, (K.).............	71,2	9,2
Celui de l'alcool, $C^4H^6O^2$, (K.)....................	62,2	
Le volume spéc. du chlorure acétique, $C^4H^4O^4 + HCl - 2HO$, (K.)................................	75,2	11,7
Celui de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, (K.)............	63,5	
Le vol. spéc. du chlorure benzoïque, $C^{14}H^6O^4 + HCl - 2HO$, (K.)............................	137,8	10,9
Celui de l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, (K.)...........	126,9	

Dans les exemples qui précèdent, on compare les volumes spécifiques des corps rapportés à la température de leur ébullition. Voici d'autres cas dans lesquels cette comparaison s'effectue à l'aide des densités prises à la température ordinaire, ce qui est moins exact.

		Différences.
Le vol spéc. de l'éther chlorhydrique, $C^4H^6O^2 + HCl - 2HO$, à 11 degrés	71,2	13,6
Le volume spéc. de l'alcool, $C^4H^6O^2$ (D = 0,798 à 14°. K.)	57,6	
Le vol. spéc. de la monochlorhydrine, $C^6H^8O^6 + HCl - 2HO$, (D = 1,31, B.)	84,4	12,5
Le vol. sp. de la glycérine, $C^6H^8O^6$. (D = 1,28 à 15°, Pelouze).	71,9	
Le vol. spéc. de la dichlorhydrine, $C^6H^8O^6 + 2HCl - 4HO$ (D = 1,37, B.)	94,4	22,5 : 2
Le volume spécifique de la glycérine, $C^6H^8O^6$	71,9	= 11,2

Le vol. sp. de l'éther bromhydrique, $C^4H^6O + HBr - 2HO$, (D = 1,473 à 0 degré, P.)	74,0	27,5
Le volume spécifique de l'éther, $C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - 2HO$, (D = 0,729 à 7 degrés, K.)	101,5	
Le vol. spéc. de la dibromhydrine, $C^6H^8O^6 + 2HBr - 4HO$, (D = 2,11, B. et L.)	103,3	57,6 : 2
Le volume spéc. de la diéthyline, $C^6H^8O^6 + 2C^4H^6O^2 - 4HO$, (D = 0,92, B.)	160,9	= 28,8
Le volume spécifiq. du bromure d'éthylène, $C^4H^4Br^2 = C^4H^6O^4 + 2HBr - 4HO$, (D = 2,163 à 21 degrés, P.)	86,9	56,8 : 2
Le volume spécifique de l'acétal (glycol diéthylique), $C^4H^6O^4 + 2C^4H^6O^2 - 4HO$, (D = 0,821 à 22 degrés, Stass)	143,7	= 28,4

Le volume spécifique de l'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl	71,2	30,3
Le vol. spécifique de l'éther, $C^4H^5Cl + C^4H^6O^2 - HCl$	101,5	
Le vol. sp. du chloroforme, C^2HCl^3 (D = 1,500 à 15°, Grégory).	80,0	85 : 3
Le volume spécifique de la triéthyline méthylique, $C^2HCl^3 + 3C^4H^6O^2 - 3HCl$ (D = 0,896, Kay).	165,0	= 28.3

Le volume spécifique de la dibromhydrine, $C^6H^6Br^2O^2$	103,3	18,5
Le volume spécifique de l'épibromhydrine, $C^6H^5BrO^2$, (D = 1,615 à 16 degrés, B. et de L.)	84,8	
Le volume spécifique du bromure de propylène, $C^6H^6Br^2$ (D = 1,974)	102,3	20,1
Le volume spécifique de l'éther allylbromhydrique, C^6H^5Br (D = 1,472)	82,2	
Le volume spécifique du bromure de propylène bromé, $C^6H^5Br^3$ (D = 2,336, Cahours)	120,3	22,8
Le volume spécifique du propylène bibromé, $C^6H^4Br^2$ (D = 1,950, Cahours)	97,5	

Calcul direct.

Le vol. spécifique de la monacétine, $C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 - 2HO$ (D = 1,20, B.)	112,0	112,0
Or le volume spécifique de la glycérine	71,9	
Le vol. spéc. de l'ac. acétique (D = 1,062 à 17°, K.) ..	56,5	
	128,4	
Le volume spécifique de l'eau	18,0	
	110,4	110,4
Le vol. spéc. de la diacétine, $C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 - 4HO$ (D = 1,184 à 16 degrés, B.)	149,0	149,0
Or le volume spécifique de la glycérine	71,9	
Le volume spécifique de $2C^4H^4O^4$	113,0	
	184,9	
Le volume spécifique de 4HO	36,0	
	148,9	148,9
Le vol. sp. de la triacétine, $C^6H^8O^6 + 3C^4H^4O^4 - 6HO$ (D = 1,174 à 8 degrés, B.)	186,0	186,0
Or le volume spécifique de la glycérine	71,9	
Le volume spécifique de $3C^4H^4O^4$	169,5	
	241,4	
Le volume spécifique de 6HO	54,0	
	187,4	187,4

Le v. sp. de la monobutyrine, $C^6H^8O^6 + C^8H^8O^4 - 2HO$ (D = 1,088 à 17 degrés, B.)...	149,0	149,0
Or le volume spécifique de la glycérine...	71,9	
Le vol. spéc. de $C^8H^8O^4$ (D = 0,974 à 15 degrés, K.).	90,3	
	162,2	
Le volume spécifique de $2HO$...	18,0	
	144,2	144,2

Le vol. spécifique de la tributyrine, $C^6H^8O^6 + 3C^8H^8O^4 - 6HO$, (D = 1,056 à 8 degrés, B.)...	286,0	286,0
Or le volume spécifique de la glycérine...	71,9	
Le volume spécifique de $3C^8H^8O^4$...	270,9	
	342,8	
Le volume spécifique de $6HO$...	54,0	
	288,8	288,8

Le vol. spécifiq. de la monovalérine, $C^6H^8O^6 + C^{10}H^{10}O^4 - 2HO$, (D = 1,100 à 16 degrés, B.)...	160,0	160,0
Or le volume spécifique de la glycérine...	71,9	
Le volume spécifique de $C^{10}H^{10}O^4$ (D = 0,938 à 20°, K.).	108,8	
	180,7	
Le volume spécifique de $2HO$...	18,0	
	162,7	162,7

Le vol. spéc. de la monobenzoïcine, $C^6H^8O^6 + C^{14}H^6O^4 - 2HO$, (D = 1,228 à 16 degrés, B.)...	159,7	159,7
Or le volume spécifique de la glycérine...	71,9	
Le volume spéc. de $C^{14}H^6O^4$ (D = 1,084 à 121°, K.)..	112,6	
	184,5	
Le volume spécifique de $2HO$...	18,0	
	166,5	166,5

Ces exemples comprennent à peu près tous les cas connus relatifs aux composés polyatomiques; ils montrent dans

quelles limites se vérifient les relations signalées plus haut. D'ailleurs la connaissance du volume spécifique d'un corps conduit immédiatement à sa densité. On peut calculer ainsi la densité d'un composé organique à $\frac{1}{20}$ près de sa valeur réelle et souvent avec une approximation beaucoup plus grande. On ne saurait d'ailleurs prétendre à plus d'exactitude, car l'hypothèse fondamentale ne peut être regardée comme vraie d'une manière absolue; et le volume spécifique varie avec l'état moléculaire et avec la température. D'ailleurs les expériences comportent des erreurs inévitables, surtout au point de vue de la pureté des corps.

L'étendue des variations qui peuvent résulter des états moléculaires nous est révélée, entre autres, par le fait suivant : La densité du carbure fondamental de l'essence du pin maritime est égal à 0,864 (B.), tandis que la densité de l'isotérébenthène, carbure isomère, doué de propriétés physiques et chimiques semblables, est égale à 0,843 : la différence est égale au $\frac{1}{40}$ de la densité.

Quant à l'influence de la température, M. Kopp a essayé de s'y soustraire en comparant les volumes des corps à la température de leurs points d'ébullition. Les résultats ainsi obtenus sont généralement plus voisins des résultats observés; mais, comme l'a fait observé M. Pierre, ceci suppose entre les tensions de vapeur des corps et entre leurs coefficients de dilatation l'existence de certaines relations peu probables, si ce n'est peut-être d'une manière approximative et analogue à la loi de Dalton.

On pourrait cependant concevoir les volumes spécifiques d'une manière indépendante de la température. En effet, les corps ne sauraient se contracter sans limite sous l'influence du refroidissement : il paraît nécessaire que leur volume tende vers une limite fixe et déterminée, indépenpendante de la température. Ce serait cette limite idéale qu'il faudrait connaître et prendre pour base des compa-

22.

raisons. Mais on ne connaît aujourd'hui aucun moyen certain pour la déterminer.

Malgré les incertitudes qui résultent des causes indiquées ci-dessus, il est très-probable que les volumes spécifiques des composés organiques sont liés entre eux par une loi physique analogue à celle de Dulong et Petit; la formule que j'ai indiquée me paraît répondre au premier terme d'une série, dans le sens le plus exact du mot : elle se vérifie avec une approximation au moins égale à la loi relative aux chaleurs spécifiques des corps simples. On sait en effet que les résultats auxquels conduit la loi de Dulong s'écartent les uns des autres d'un dixième environ de leur valeur absolue; cet écart résulte de causes faciles à concevoir.

III. — *Chaleurs spécifiques.*

On peut comparer les chaleurs spécifiques des composés conjugués à celles des corps générateurs : le calcul s'exécute de la même manière que pour les volumes spécifiques; il fournit également des résultats approximatifs. Malheureusement les déterminations expérimentales susceptibles de vérifier ces calculs sont jusqu'ici très-peu nombreuses, et il existe entre les résultats fournis par les divers observateurs des divergences souvent considérables (1). D'ailleurs la chaleur spécifique des liquides varie beaucoup avec la température.

Je donnerai seulement deux exemples pour préciser les idées :

---

(1) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IX, pages 348 et 324. — Schroeder, *Poggendorff's Annalen*, tome LII, p. 269. — Andrews dans *Jahresb.* von Kopp, für 1848, page 88. — Kopp, même recueil, für 1848, page 86. — Favre et Silbermann, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVII, page 466.

La chaleur spécifique de 1 équivalent d'alcool = 0,617 (Andrews) × 46 = ...	28,3	28,3
Celle de 1 équival. d'éther = 0,517 (Andrews) × 37 =	19,1	
Celle de 1 équivalent d'eau = 1 × 9 = ...	9,0	
	28,1	28,1

La chaleur spécifique de 1 éq. d'éther acétique = 0,474 (Andrews) × 88 = ...	41,7	41,7
Celle de 1 équivalent d'alcool....................	28,3	
Celle de 1 équiv. d'acide acétique = 0,509 (K.) × 60 =	30,5	
	58,8	
Celle de 2 équivalents d'eau = ...	18,0	
	40,8	40,8

IV. — *Chaleurs de combustion.*

Les expériences de MM. Favre et Silbermann (1) permettent de comparer la chaleur de combustion des corps conjugués à celle des corps générateurs. On trouve ainsi que la chaleur de combustion d'un éther est très-voisine de la somme des chaleurs de combustion des corps qui l'ont formé : il est inutile de tenir compte de l'eau éliminée, corps complétement brûlé. Exemples :

La chaleur de combustion de 1 équivalent d'éther acétique = 6,293 × 88 = ...	553,8
Or celle de 1 équiv. d'alcool = 7,184 × 46 = 330,5 Et celle de 1 éq. d'ac. acétiq. = 3,505 × 60 = 210,3	540,8

La chaleur de combustion de 1 équivalent d'éther méthylacétique = 5,342 × 74 = ...	395,3
Celle de 1 éq. d'esprit-de-bois = 5,307 × 32 = 169,8 Celle de 1 équivalent d'acide acétique...... 210,3	380,1

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXIV, pages 426 et suivantes. Je divise par 1,000 les résultats exprimés en calories.

La chaleur de combustion de 1 équivalent d'éther butyrique = 7,091 × 116 = ... 822,7
Celle de 1 équivalent d'alcool = ... 330,5
Celle de 1 éq. d'ac. butyriq. = 5,647 × 88 = 496,9 } 827,4

La chaleur de combustion des éthers valérique, méthylbutyrique et méthylvalérique, amylvalérique et amylacétique est également voisine de la chaleur de combustion de leurs principes générateurs.

La chaleur de combustion de 1 équivalent d'alcool.... 330,5
Celle de 1 équivalent d'éther = 9,028 × 37 = ... 334,0
Celle de 1 éq. de gaz oléfiant = 11,858 × 28 = ... 332,0

La chaleur de combustion de 1 équiv. d'alcool amylique = 8,959 × 88 = ... 788,4
Celle de 1 équivalent d'amylène = 11,491 × 70 = ... 804,4

On peut remarquer encore que l'acide acétique, le gaz des marais et l'acétone, lesquels dérivent les uns des autres, et ne diffèrent que par des composés complétement brûlés (eau, acide carbonique), ont, à équivalents égaux, sensiblement la même chaleur de combustion :

La chaleur de combustion de 1 éq. d'acide acétique, $C^4H^4O^4$ = 210,3
Celle de 1 équivalent de gaz des marais, $C^2H^4 = C^4H^4O^4 - C^2O^4$ = 16 × 13,063 = ... 209,0
Celle de 1 équivalent d'acétone, $C^3H^3O = C^4H^4O^4 - CO^2 - HO$, = 29 × 7,303 = ... 211,8

V. — *Indices de réfraction* (1).

On sait que le pouvoir réfringent d'un mélange de gaz est égal à la somme des pouvoirs réfringents de ses éléments. Cette formule s'applique également aux mélanges

(1) J'emploierai les indices déterminés par MM. Cahours et Becquerel (*Comptes rendus*, tome XI, page 867); Deville (*Comptes rendus*, tome XI, page 865, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome V, page 129) et Dellfs (*Jahresb.* von Kopp für 1854, page 26).

liquides (1), au moins d'une manière approximative. Sans vouloir en discuter ici la signification théorique, je l'emploierai comme une formule empirique applicable aux mélanges. J'appellerai *pouvoir réfringent spécifique* d'un corps le produit $\frac{P}{\delta}(n^2-1)$, P étant l'équivalent, δ la densité, n l'indice. Ce produit est la même chose que $V(n^2-1)$, V étant le volume spécifique.

Le pouvoir réfringent spécifique d'un éther est approximativement égal à la somme des pouvoirs réfringents spécifiques des corps générateurs, diminuée du pouvoir réfringent spécifique de l'eau éliminée.

Voici tous les exemples que j'ai pu réunir. Ils portent sur des indices compris entre 1,333 et 1,511. La faiblesse de cet intervalle rend les résultats moins démonstratifs.

Le pouvoir réfringent spéc. de l'alcool ($n = 1,363$ Dev.; 1,360 Dfs.) =	49,6	= 42,6
Le pouvoir de l'eau =	7,0	
D'où, d'après le calcul, $n = 1,353$ pour l'éther.		
Or l'indice de réfraction de l'éther, $n = 1,355$ Dellfs. (1,356 Dev.)		
Son pouvoir réfringent spécifique		43,0

(1) Voici une vérification que j'ai calculée avec les nombres donnés par M. Deville pour les mélanges d'eau et d'alcool :

	Indice trouvé.	Indice calculé.
Alcool absolu	1,363	"
Alcool renferm. 10 p. 100 d'eau.	1,365	1,366
» 20	1,366	1,368
» 30	1,365	1,367
» 40	1,363	1,365
» 45	1,363	1,365
» 50	1,362	1,364
» 60	1,359	1,359
» 70	1,354	1,354
» 80	1,347	1,347
» 90	1,341	1,340
Eau	1,333	»

On calcule de même les indices des mélanges d'eau et d'esprit-de-bois observés par le même auteur.

Le pouvoir de l'alcool =........................ 49,6
Celui de l'ac. acétique (n =1,375 Dev.; 1,376 Dfs.).... 50,3

	99,9	85,9
Celui de l'eau........................	14,0	

D'où, d'après le calcul, n = 1,364 pour l'éther acétique.
Or l'indice de l'éther acétique, n = 1,367 Dfs. (1,370 C. et Becq.)
Son pouvoir réfringent spécifique........................ 88,0

Le pouvoir de l'alcool........................ 49,6
Celui de l'ac. valériq., n = 1,395 Dfs. (1,406 C. et Becq.) 103,2

	152,8	138,8
Celui de l'eau........................	14,0	

D'où, d'après le calcul, n = 1,388 pour l'éther valérique.
Or l'indice de l'éther valérique, n = 1,390 Dfs.
Son pouvoir réfringent spécifique........................ 139,4

Le pouv. de l'esprit-de-bois, n =1,336 Dev. (1,327 Dfs.) 31,1
Celui de l'acide acétique........................ 50,3

	81,4	67,4
Celui de l'eau........................	14,0	

D'où, d'après le calcul, n = 1,354 pour l'éther méthylacétique.
Or l'indice de l'éther méthylacétique, n = 1,358 Dfs. (1,363 Dev.)
Son pouvoir réfringent spécifique........................ 68,3

Le pouvoir de l'alcool amylique (n = 1,402 Dfs.)..... 103,9
Celui de l'acide acétique........................ 50,3

	154,2	140,2
Celui de l'eau........................	14,0	

D'où, d'après le calcul, n = 1,392 pour l'éther amylacétique.
Or l'indice de réfraction de ce corps, n =1,390 Dfs. (1,406 Cah. et Becq.)
Son pouvoir réfringent spécifique (Dfs.)........................ 139,4

On peut également comparer les différences qui existent entre les pouvoirs réfringents spécifiques des composés

homologues. On trouve ainsi que cette différence est à peu près constante et égale à 18 unités :

Ainsi :

Alcool — esprit-de-bois = 49,6 — 31,1 = 18,5 (1);
Alcool amylique — esprit-de-bois = 103,9 — 31,1 = 72,8 : 4 = 18,2 ;
Éther acétique — éther formique = 88,0 — 69,4 = 18,5 ;
Éther valérique — éther formique = 139,4 — 69,4 = 70 : 4 = 17,5 ;
Éther pélargonique — éther formique = 213,1 — 69,4 = 143,7 : 8 = 18,0 ;
Acide valérique — acide acétique = 103,2 — 50,3 = 52,9 : 3 = 17,6.

Etc.

Je remarquerai que les pouvoirs réfringents des alcools vinique et amylique sont sensiblement égaux à ceux des acides acétique et valérique. M. Kopp a signalé la même relation entre leurs volumes spécifiques.

Voici une application des mêmes calculs à un cas tout à fait extrême : Connaissant la différence des pouvoirs réfringents spécifiques du chlorure et du bromure d'éthylène, le pouvoir du chlorhydrate liquide d'essence de térébenthine et la densité du bromhydrate liquide, on peut calculer l'indice de réfraction de ce dernier corps; on trouve ainsi $n = 1,515$. Or M. Deville a trouvé $n = 1,511$.

Les exemples propres à ces calculs sont assez nombreux et les vérifient en général dans les limites indiquées. D'ailleurs les nombres des divers expérimentateurs discordent parfois, sans doute en raison de la pureté des corps. Je ferai observer que chaque comparaison repose sur la détermination de huit données expérimentales dont chacune comporte des erreurs inévitables. De plus, il faudrait

(1) Alcool — eau = 49,6 — 14 = 35,6 : 2 = 17,8.

(2) Voici les données de ce calcul :

Chlorure d'éthylène.	$C^4 H^4 Cl^2$:	δ = 1,256 —	n = 1,446
Bromure...........	$C^4 H^4 Br^2$:	2,163 —	1,534
Chlorhydrate.......	$C^{20} H^{17} Cl$:	1,017 —	1,488
Bromhydrate	$C^{20} H^{17} Br$:	1,279	"

comparer les indices à des températures correspondantes, enfin la viscosité, dont M. Deville a signalé l'influence, ainsi que le pouvoir dispersif, doivent exercer une influence tout individuelle. Cependant on a pu voir, par les exemples cités plus haut, que l'indice de réfraction d'un corps conjugué peut être déduit approximativement de l'indice des corps générateurs.

L'ensemble de ces faits relatifs aux diverses propriétés physiques des corps, telles que chaleurs spécifiques, densités, points d'ébullition, indices de réfraction, etc., concourt à montrer toute l'importance que possède l'équivalent des corps dans les diverses théories physiques et plus particulièrement dans celle de la chaleur. En réfléchissant sur les autres propriétés physiques qui dépendent de la masse relative des corps et non de conditions individuelles, on pourrait sans doute découvrir d'autres relations fondées sur les mêmes idées.

Toutes ces relations ne sauraient être qu'approximatives, car les propriétés physiques sont fonction non-seulement de l'équivalent, mais aussi de plusieurs autres variables, comme M. Regnault l'a exprimé si nettement à l'occasion des chaleurs spécifiques; et l'on ne saurait rattacher ces propriétés par quelque loi absolue à l'une de ces variables prise isolément.

Pour que les points d'ébullition, les densités et les autres propriétés physiques des corps pussent être liés d'une manière rigoureuse à leur équivalent, il serait nécessaire que l'état moléculaire de ces corps fût tout à fait comparable. C'est ce que nous montre l'étude comparée de certains composés, tels que l'éther méthylacétique et l'éther éthylformique par exemple. Mais cette hypothèse ne se réalise presque jamais.

Toutefois les composés organiques conjugués analogues aux éthers et aux corps gras sont formés d'ordinaire sous

l'influence d'affinités faibles et peu propres à exeroer une perturbation profonde dans l'état des corps générateurs. Ils pourront en différer assez peu au point de vue de leur état moléculaire pour permettre de calculer certaines de leurs propriétés physiques par comparaison avec celles des corps générateurs. En effet, dans ces conditions, les diverses variables qui déterminent les propriétés physiques des corps composants, n'éprouvent presque aucun changement au moment de la combinaison : tout dépend sensiblement de l'équivalent. D'où résultent deux genres de relations. Dans les unes, on déduit les propriétés du corps composé, de celles des corps générateurs. Dans les autres, on se fonde sur ce principe que les petites variations d'une fonction tendent à devenir proportionnelles aux petites variations d'une variable, lorsque cette variable change seule d'une manière sensible; et on regarde les différences entre les propriétés physiques des corps d'une même série comme proportionnelles aux différences des équivalents (relations de Kopp).

Ces généralités, entendues d'une manière approximative, comprennent un nombre immense de faits, et ne souffrent guère d'exception. Aussi peut-il être utile d'appeler l'attention sur ces idées, que je regarde plutôt comme probables que comme démontrées. Dans tous les cas, je le répète, il s'agit non de lois absolues, incompatibles avec le phénomène de la combinaison, mais simplement de relations approximatives. Si ce point de vue est accepté, le degré de l'approximation pourra jeter un grand jour sur les modifications imprimées aux corps dans l'acte de la combinaison. Du reste, ces relations envisagées d'une manière empirique ne sauraient être que d'un grand secours dans la recherche et dans l'étude des combinaisons nouvelles : c'est ce qui m'a décidé à publier les développements qui précèdent.

EXTRAIT D'UNE THÈSE SUR LES SUBSTANCES ALBUMINOIDES ET SUR LEUR TRANSFORMATION EN URÉE;

PAR M. BÉCHAMP.

1. « La respiration consiste essentiellement, dit M. Lehmann, dans un échange d'éléments gazeux entre le sang et l'air atmosphérique, échange qui s'opère dans les poumons. »

Mais où et comment cet oxygène acquiert-il l'activité qu'il possède dans le sang?

M. Dumas a donné, à mon avis, la solution de ce problème. Dans son travail sur le sang, en commun avec M. Prévost, il avait remarqué qu'il existe un rapport manifeste entre la température d'un animal et la richesse de son sang en globules. La seule exception qu'il ait observée est relative à la tortue, dont la température n'est pas en rapport avec la quantité considérable de globules que son sang contient.

Si la température d'un animal est d'autant plus élevée que son sang contient un plus grand nombre de globules, c'est que, dans cet animal, les phénomènes d'oxydation sont plus énergiques. D'un autre côté, ce sont les globules qui, dans le sang, sont chargés de retenir l'oxygène; le pouvoir dissolvant du sérum n'est guère supérieur à celui de l'eau, à pression égale. Si, de plus, on admet, avec M. Küss, que les globules sanguins ne sont pas des utricules, mais des organes compactes, solides dans toutes leurs parties (les globules ne contiennent que 69 pour 100 d'eau; ce sont les organes les moins aqueux), je crois que l'on sera bien près de comprendre leur rôle, sans faire intervenir leur affinité pour l'oxygène, une sorte de combinaison oxygénée de globules.

Les globules sanguins condensent l'oxygène à la manière des corps poreux.

2. On sait que les corps poreux, en condensant l'oxygène dans leurs pores, favorisent singulièrement les phénomènes d'oxydation : ce fait n'a jamais été expliqué; je vais essayer de le faire.

Lavoisier (1) admettait que tout gaz est une combinaison d'un corps simple et de calorique : l'oxygène gazeux, tel que nous le connaissons, une combinaison du corps simple oxygène avec de la chaleur. Or, dans la condensation des gaz par les corps poreux, de la chaleur devient libre; le gaz oxygène se décompose en calorique qui se dégage et en oxygène simple dès lors, celui-ci, on le comprend, doit agir plus énergiquement que le gaz oxygène.

On peut encore remarquer que le phénomène n'est guère entravé par la présence d'un liquide qui imbiberait le corps poreux; car du noir de platine imprégné de potasse caustique est un oxydant plus énergique à l'égard de certaines substances que le même métal divisé et sec.

J'admets donc que les globules concrets du sang, à la manière des corps poreux, condensent l'oxygène et le ramènent en partie du moins à son état simple, état sous lequel il a plus d'énergie que le gaz oxygène, ou l'oxygène combiné au calorique.

Cette théorie de la fonction des globules rend très-bien compte de ces faits : qu'un autre gaz peut chasser l'oxygène qui y est uni, et que ces globules laissent dégager leur oxygène dans le vide.

Les corps poreux laissent, dans des circonstances toutes pareilles, dégager les gaz qu'ils ont condensés.

3. D'après cette manière de voir, toute la masse du sang agirait comme corps poreux; le *liquor*, qui tient les molécules de fibrine en quasi-dissolution, serait chargé d'oxyder les produits facilement oxydables qui s'y trouvent, les ali-

---

(1) Dans toute espèce de gaz on doit distinguer le calorique, qui fait en quelque façon l'office de dissolvant, et la substance qui est combinée avec lui et qui forme sa base (tome I[er], page 17). Nous appellerons *gaz oxygène* la réunion de cette base (l'oxygène) avec le calorique.

de l'hypermanganate de potasse, comme oxydant des albuminoïdes, on n'aurait pas à craindre l'altération de l'urée, dans le cas où il s'en produirait, tant que la dissolution serait légèrement alcaline ou neutre.

6. *Action de l'hypermanganate de potasse sur l'albumine des œufs, sur l'albumine du sérum, sur la fibrine du sang et sur le gluten.* — J'ai supposé d'abord que tout l'azote de la matière albuminoïde se transformerait en urée. Dans cette hypothèse, le calcul indique qu'il faut environ 152 grammes d'oxygène, c'est-à-dire près de 1,000 grammes d'hypermanganate de potasse pour 100 grammes d'albumine, en adoptant les rapports de M. Lieberkühn. Ces 100 grammes de matière albuminoïde devaient engendrer 35 grammes d'urée.

Après plusieurs tentatives infructueuses, je me suis arrêté au procédé suivant. Je dissous 10 grammes d'albumine dans trente fois son poids d'eau, et j'y ajoute peu à peu les trois quarts de l'hypermanganate calculé, c'est-à-dire 75 grammes. La réduction, très-vive au commencement, s'arrête bientôt; on chauffe alors à 40 degrés au bain-marie, et, de temps en temps, on sature la liqueur par l'acide sulfurique très-étendu, de manière à la maintenir constamment un peu alcaline. Par ce moyen, l'opération marche assez vite, et l'on n'est pas exposé à détruire l'urée qui prend naissance. Lorsque la décoloration est achevée, on filtre, on sature exactement la liqueur par l'acide sulfurique étendu. La dissolution, parfaitement limpide, est évaporée au bain-marie; lorsqu'elle est réduite à un petit volume, on y ajoute un excès d'alcool concentré : il se dépose du sulfate de potasse et du sulfate d'ammoniaque. La dissolution alcoolique est à son tour évaporée en consistance de miel et reprise à chaud par l'alcool absolu. Par l'évaporation, on obtient un résidu sur lequel on peut constater les propriétés et les caractères de l'urée.

1°. Traité par la potasse caustique, à chaud, il dégage de l'ammoniaque.

2°. Traité par le nitrate nitreux de protoxyde de mercure, il produit un dégagement d'azote et d'acide carbonique dans le rapport de 1 volume d'acide carbonique pour 2 volumes d'azote.

3°. L'acide nitrique y fait apparaître les cristaux caractéristiques de nitrate d'urée.

4°. L'acide oxalique y occasionne un précipité blanc qui, examiné au microscope, se résout en cristaux très-caractéristiques.

5°. Traité par le nitrate neutre de bioxyde de mercure, avec ou sans addition de potasse, on obtient la combinaison $C^2H^4Az^2O^2 4HgO$ étudiée par M. Liebig.

6°. Enfin, on peut en isoler l'urée. Il suffit de saturer le précipité d'oxalate d'urée par le carbonate de baryte, de dessécher et de reprendre par l'alcool. On peut aussi l'obtenir cristallisée en employant l'artifice indiqué par M. Marcet; pour cela on dessèche le résidu dans le vide, on l'épuise par l'alcool absolu : à la liqueur obtenue, il suffit alors d'ajouter de l'éther en évitant le mélange; on aperçoit un précipité nuageux au point de contact des deux liquides, et du jour au lendemain on obtient des cristaux d'urée qui tapissent la paroi du vase.

Cet ensemble de caractères démontre que le produit obtenu est bien de l'urée.

7. *Remarques*. Pour ne pas introduire de confusion dans la description du procédé qui m'a permis de démontrer la formation de l'urée par l'oxydation des matières albuminoïdes, je n'ai rien dit des phases intermédiaires de la réaction; je crois, cependant, ne pas devoir omettre ces détails de l'expérience.

1°. Le mélange d'albumine et d'hypermanganate se décolore d'abord très-rapidement, et se prend en gelée, comme il arrive quand on ajoute de la potasse à l'albumine. Peu après, par les progrès de la réaction, le mélange se liquéfie.

2°. Si l'hypermanganate a été ajouté peu à peu et en quantité insuffisante, on trouve, en filtrant la liqueur décolorée, et en saturant par l'acide sulfurique étendu, qu'il se forme un précipité blanc, floconneux, de matière d'apparence albumineuse. Ce produit prend aussi naissance avec les autres matières albuminoïdes.

3°. En continuant l'addition de l'hypermanganate et la saturation partielle par l'acide sulfurique étendu, il arrive un moment où la liqueur filtrée, saturée par l'acide sulfurique, ne donne plus lieu à ce précipité. Si en ce moment on sature à point, on obtient, en ajoutant de l'alcool à la liqueur concentrée, un précipité de sulfate de potasse qui ne contient que très-peu de sulfate d'ammoniaque et une dissolution alcoolique. Celle-ci, évaporée en consistance d'extrait, et reprise par l'alcool absolu, cède de l'urée, et il reste pour résidu un sel de potasse qui devient complétement dur par ce traitement. Ce sel se ramollit quand on le chauffe, et si l'on élève la température, il brûle en répandant l'odeur de corne brûlée. Il est très-azoté. Sa dissolution précipite par l'azotate de plomb et par l'azotate de bioxyde de mercure. Ces précipités, décomposés par l'hydrogène sulfuré, fournissent un liquide acide qui, évaporé, laisse un résidu sirupeux de saveur franchement acide et agréable. Ce produit ne cristallise point, cependant à la longue on y voit apparaître les lamelles cristallines.

4°. Je n'ai pu constater la formation d'aucun des principes odorants que produisent les autres procédés d'oxydation. Il ne se forme donc ni acide acétique ni acide valérianique.

5°. Il ne se dégage pas de gaz pendant la réaction. Lorsqu'on sature par l'acide sulfurique, il ne se dégage que de l'acide carbonique, sans aucune trace d'azote. Ce gaz se retrouve à l'état d'ammoniaque, d'urée, et du produit ou des produits indiqués (3°).

6°. Si l'oxydation est opérée par l'hypermanganate seul,

il faut chauffer jusqu'à 80 degrés; mais alors on ne trouve que des traces d'urée. Si, de plus, on ajoute un léger excès d'hypermanganate, on ne trouve que de l'ammoniaque pour résidu de la matière albuminoïde.

7°. La fibrine du sang m'a paru plus facilement transformable que l'albumine et le gluten.

8°. La fibrine et le gluten se dissolvent sans former de gelée, en donnant lieu aux mêmes résultats que l'albumine.

De ces remarques il ressort clairement que l'oxydation des matières albuminoïdes sous une influence alcaline donne des produits très-différents de ceux que l'on obtient à une température plus élevée au moyen des mélanges oxydants de peroxyde de manganèse ou de bichromate de potasse et d'acide sulfurique.

Je regrette que le temps et les circonstances ne m'aient pas permis d'achever cette étude.

Il faudra la reprendre en la variant; il sera intéressant de voir les produits que fourniront la gélatine, la chondrine et, en général, les substances les plus voisines des matières albuminoïdes.

DE LA NEUTRALITÉ DANS LES SELS;

PAR M. MARGUERITTE.

De tous les caractères distinctifs d'une combinaison saline, le plus difficile à reconnaître et à définir d'une manière précise, c'est sans contredit le degré de saturation de ses éléments, qui constitue sa neutralité. Pour montrer combien cette définition est vague et incertaine, il suffira de rappeler les considérations d'après lesquelles elle a été établie.

Les couleurs végétales, qui dès le principe avaient servi à distinguer les acides d'avec les alcalis, et qui sont encore

aujourd'hui le meilleur moyen que possède la chimie pour constater la présence de chacun d'eux, ont été plus tard considérées comme insuffisantes pour décider de la neutralité d'un sel.

Ce n'est pas toutefois que les réactifs colorés manquassent de sensibilité à l'égard des dissolutions salines pour montrer l'état plus ou moins complet de saturation de l'acide et de la base, mais les indications qu'ils donnaient se trouvaient en désaccord avec l'idée que l'on avait préconçue et le principe de la classification que l'on voulait établir.

En effet, d'après la réaction des sels en dissolution sur la couleur bleue ou rougie du tournesol, on remarque que la plupart d'entre eux se comportent comme des alcalis ou comme des acides, et que c'est seulement dans un très-petit nombre de sels que l'acide et la base se trouvent assez exactement saturés l'un par l'autre pour ne pas modifier sensiblement les couleurs végétales et présenter au moins en apparence le caractère de la neutralité proprement dite.

L'exemple d'un sel neutre étant le cas le plus rare, on ne pouvait généraliser l'exception. Cependant on ne s'arrêta pas à cette difficulté, et on établit les classes actuelles des sels neutres, dans lesquelles on fit entrer des sels acides et alcalins aux réactifs colorés. Ainsi les sels dont l'action est nulle sur les couleurs végétales, aussi bien que ceux qui sont acides ou alcalins à ces mêmes réactifs, ont été considérés comme neutres, et on a cherché à atténuer de la manière suivante ce qu'il y a de si évidemment contradictoire dans une pareille désignation : on a admis deux sortes de neutralité, l'une réelle et sensible aux réactifs colorés, l'autre hypothétique et n'étant qu'une induction de la première.

Choisissant pour type dans chaque genre de sels celui qui est neutre ou le plus neutre aux réactifs, et prenant pour terme de comparaison le rapport qui existe entre

l'oxygène de sa base et l'oxygène de son acide, on a décidé que tous les sels qui présenteraient ce même rapport seraient appelés sels neutres.

Par exemple, dans le sulfate de potasse ($KO\, SO^3$), qui n'exerce (c'est ce qu'on croit du moins) aucune action sur les couleurs végétales, et qui pour cette raison est supposé parfaitement neutre, se trouve le rapport 1 : 3 entre l'oxygène de la base et l'oxygène de l'acide; c'est ce rapport qui est devenu le caractère générique des sulfates neutres, quels que soient d'ailleurs la réaction du sel, le degré d'oxydation et le nombre d'équivalents de la base et celui de l'acide. Ainsi le sulfate de peroxyde de fer $Fe^2 O^3 (SO^3)^3$, qui a une réaction éminemment acide, est considéré comme un sel aussi exactement neutre que le sulfate de potasse ($KO\, SO^3$). On assimile le peroxyde de fer, $Fe^2 O^3$, à la potasse, KO, et un sel qui renferme 3 équivalents d'acide à un sel qui n'en renferme qu'un seul.

Le rapport générique des autres sels neutres a été déterminé d'une manière semblable.

Si tous les acides, sans exception, formaient avec les bases énergiques au moins un sel neutre aux réactifs colorés, qui pût être pris comme type, ce système, malgré ce qu'il a de défectueux, semblerait susceptible d'une application générale.

Mais il n'en est pas ainsi, et lorsqu'il s'agit par exemple de donner la formule des carbonates ou des sulfites neutres, on reste dans l'indécision la plus complète, parce que les sels que l'acide carbonique et l'acide sulfureux forment avec les bases énergiques sont tous alcalins aux réactifs, et que pas un d'entre eux ne pouvant être pris comme type neutre, on ne sait où choisir le rapport qui soit l'expression de la neutralité de ces classes de sels.

On voit donc que l'indication des réactifs colorés est le point important, et que lorsqu'elle vient à manquer ou qu'elle est douteuse, ce système de classification est inap-

plicable; il s'ensuit, en outre, qu'il ne reposerait sur aucune base s'il était reconnu que les sels qui ont servi à déterminer la neutralité de chaque classe de sels ne sont pas eux-mêmes neutres aux réactifs colorés.

Or il est aisé de démontrer que les sels qui jusqu'à présent ont été considérés comme neutres ne le sont pas, et qu'il n'existe que des sels alcalins et des sels acides.

On peut ainsi reconnaître facilement l'alcalinité des sels suivants :

Le sulfate de potasse qui a subi six cristallisations successives, après avoir été calciné avec de l'acide sulfurique;

Le sulfate de soude après quatre cristallisations;

Le sulfate de magnésie après quatre cristallisations;

Les chlorures, les iodures, les bromures de potassium, de sodium, de strontium, de calcium, de magnesium, après de nombreuses cristallisations;

Les azotates de potasse, de soude, de baryte, de chaux;

Les chlorates et perchlorates de potasse, de soude, de baryte, plusieurs fois cristallisés.

Je ne parle pas des oxalates, des acétates et d'autres sels à bases énergiques, dont l'alcalinité n'est pas mise en doute.

Ces résultats, qui diffèrent de ceux obtenus jusqu'ici, dépendent uniquement du degré de sensibilité du réactif coloré que l'on emploie et aussi du temps pendant lequel on le laisse en contact avec la dissolution saline.

En effet, si l'on plonge du papier de tournesol rougi dans une dissolution de sulfate de potasse parfaitement pur, on ne remarque pas d'abord que la couleur soit ramenée au bleu : en d'autres termes, que le sulfate de potasse ait une réaction alcaline.

Mais si, au lieu de tournesol, on emploie du papier de dahlia, sa couleur violette prend, après une immersion assez courte, une teinte verte très-prononcée, qui démontre que le sulfate de potasse est manifestement alcalin.

Je me suis assuré que le papier de tournesol rougi, pré-

paré par les moyens que l'on recommande pour obtenir son maximum de sensibilité, est aussi ramené au bleu par une dissolution de sulfate de potasse, lorsqu'il y séjourne quelques heures.

Dans les expériences faites sur les dissolutions salines, le papier de dahlia a été employé concurremment avec celui de tournesol, et les indications de ce dernier, quoique moins promptes, ont toujours confirmé d'une manière très-nette celles du papier de dahlia.

Ces résultats et l'exemple plus tranché des sulfites et des carbonates prouvent qu'il n'y a pas de neutralité absolue. Or, si la neutralité de réaction n'existe pas, comment a-t-on pu en déduire la neutralité de composition? Est-ce par le rapport entre l'oxygène de la base et celui de l'acide qui existe dans le sel le plus neutre? Mais ce même rapport se rencontre dans le sel le plus acide. Il était donc indifférent de choisir pour type le sel le mieux ou le moins bien saturé.

L'application de ce système, que l'on fait reposer sur le principe de la neutralité, conduit a des conséquences essentiellement opposées à ce principe et contradictoires entre elles; c'est-à-dire à l'alcalinité et à l'acidité les plus prononcées.

C'est en effet un étrange résultat que de partir du sulfate de potasse pour arriver au sulfate de peroxyde de fer, qui diffère de celui-ci autant qu'un sel peut différer d'un autre, par sa réaction, par le degré d'oxydation de sa base, par sa composition et par la manière dont il se comporte chimiquement.

Il faut donc reconnaître qu'il n'existe aucune relation entre la réaction d'un sel et le rapport de l'oxygène de sa base à celui de son acide; que ce rapport n'étant ni la conséquence ni le principe de la neutralité, ne peut en être l'expression.

Nous venons de voir que les sels types qui ont servi à la formation des classes neutres sont alcalins par leur réaction.

Nous allons démontrer qu'ils ne sont pas neutres non plus au point de vue de leur composition : il suffit pour cela de rappeler des expériences déjà acquises et de leur laisser leur véritable sens.

Il convient toutefois de préciser autant que possible ce que l'on doit entendre par la neutralité d'un sel.

M. Chevreul, en traitant de l'action des dissolutions salines sur les réactifs colorés, s'exprime ainsi :

« Un sel absolument neutre serait celui dont les prin- » cipes ne pourraient s'unir avec les corps auxquels ils se » combinaient avant leur union mutuelle. »

Cette définition, qui s'applique si bien à la neutralité de réaction, est aussi la plus exacte que l'on puisse donner de la neutralité de composition.

Un sel neutre de composition, en effet, serait celui qui, à l'égard de son acide et de sa base, ne manifesterait pas d'affinité pour des quantités plus considérables que celles qui le constituent : en d'autres termes, qui ne pourrait devenir ni plus acide ni plus basique, puisque son acide et sa base sont supposés se trouver dans un état réciproque de complète saturation.

Si maintenant on examine les différents sels classés comme neutres, on remarque que la plupart d'entre eux pourront s'unir à de nouvelles quantités de base ou d'acide, que par cela même ils ne sont pas réellement saturés, qu'ils ne sont pas de véritables sels neutres.

En effet, parmi les sels alcalins, terreux et métalliques, on trouve que :

L'acide carbonique s'unit aux bases dans les proportions de 1 : 1, : 2, : 3, : 4; 2 : 3, : 4, : 5.

L'acide sulfurique dans les proportions de 1 : 1, : 2, : 3, : 4, : 5, : 6, : 7; 3 : 2, : 3.

L'acide phosphorique dans les proportions de 1 : 1, : 2, : 3, : 4, : 5; 2 : 5, : 3, : 2, : 4, : 8.

L'acide arsénique de 1 : 1, : 2, : 3, : 4, : 5; 3 : 2.

L'acide chromique 1 : 1, : 2, : 3, : 4, : 5; 4 : 1.

Et enfin l'acide silicique de 1 : 1, : 2, : 3, : 4, : 6, : 12.

2 : 3. 4 : 3, : 6, : 9. 2 : 1. 3 : 1. 4 : 1. 6 : 1. 8 : 1. 10 : 1.

Au milieu de toutes ces combinaisons qui renferment des proportions si variées de base et d'acide, quelle est celle que l'on pourrait désigner avec raison comme la mieux saturée et comme devant servir de type neutre dans chaque genre de sels ?

Est-ce le carbonate à 1, 2, 3 ou 4 équivalents de base ?

Est-ce le sulfate à 1, 2, 3, 4, 6 ou 7 équivalents de base ?

Est-ce le silicate à 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 équivalents de base ? ou bien le silicate à 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 équivalents d'acide ?

Doit-on, par exemple, considérer comme neutres les sulfates de potasse et de soude ? Evidemment non, car si l'alcali était complétement neutralisé par un seul équivalent d'acide, il ne s'unirait pas à un second équivalent d'acide sulfurique et les bisulfates de potasse et de soude n'existeraient pas. Les carbonates, les sulfites, les borates alcalins sont dans le même cas; ils ne sont pas neutres, puisqu'ils produisent les bicarbonates, les bisulfites, et les divers autres borates qui renferment jusqu'à 6 équivalents d'acide borique.

On n'admettra pas davantage que la potasse dans le chromate ($KO\,Cr\,O^3$) est saturée lorsqu'elle peut prendre 2 et 3 équivalents d'acide chromique ($KO\,2\,Cr\,O^3$) ($KO\,3\,Cr\,O^3$).

Il n'est pas nécessaire d'insister sur ce point, car les sels basiques ou acides sont la négation évidente de la *neutralité* des sels *neutres* correspondants.

Il existe cependant des combinaisons qui présentent le caractère de la neutralité de composition, c'est-à-dire qui se trouvent dans un état de saturation tel, qu'elles ne peuvent devenir ni plus basiques ni plus acides.

Il en est ainsi, par exemple, de la plupart des sels formés par des acides très-oxygénés, dont l'action est d'ailleurs très-faible sur les réactifs colorés.

On ne trouve pas, en effet, parmi les azotates, les chlorates, les perchlorates, les bromates de potasse, de soude, de baryte, de strontium, de chaux, de magnésie, de sels biacides et bibasiques; mais cela tient essentiellement à la nature de la base et à celle de l'acide : car si le biazotate de potasse n'existe pas, il y a le biiodate, le triiodate, le biborate et le sexborate de potasse. Si l'azotate basique de potasse n'existe pas, on connaît les azotates bibasiques d'antimoine, bibasiques, tribasiques d'argent, quadribasiques de cuivre. On connaît aussi le chlorate, le perchlorate, le bromate bibasique de mercure, le bromate sexbasique de cuivre.

Ces combinaisons irrégulières formées par des bases faibles n'infirmeraient pas sans doute la neutralité des combinaisons à bases énergiques si elle existait; mais on reconnaîtra que l'azotate de potasse, parce qu'il ne peut renfermer qu'un seul équivalent de base, n'établit en aucune façon la neutralité de l'azotate de cuivre qui peut prendre 4 équivalents d'oxyde.

Par conséquent, conclure que l'azotate de cuivre ($CuO\,AzO^5$) est neutre, parce que le rapport de l'oxygène de sa base à celui de son acide est le même que celui qu'on observe dans l'azotate de potasse, c'est assimiler l'oxyde de cuivre à la potasse, c'est admettre qu'à l'égard du même acide ils possèdent un pouvoir égal de saturation.

Bien que l'expérience prouve que le même acide soit incomplétement et très-inégalement saturé par les différentes bases, on n'en a pas moins réuni indistinctement dans la même classe, des sels incompatibles par leur réaction et par leur état de saturation.

On ne pourrait donc considérer un sel neutre que comme

le résultat exceptionnel de deux affinités réciproquement et rigoureusement satisfaites, comme un fait isolé qu'on ne généraliserait qu'en créant des analogies vicieuses.

A cet égard, il semble que la nature n'ait pas voulu frapper d'immobilité les éléments en les engageant dans des combinaisons d'une neutralité parfaite, et que la condition essentielle de leur mouvement, pour ainsi dire infini, soit précisément leur état de saturation incomplète qui laisse toujours ouvert le cercle des réactions.

Quoi qu'il en soit, on ne rencontre pas de sels d'une neutralité absolue.

En ce qui touche certains sels acides et basiques, on peut, il est vrai, les considérer comme des sels doubles dans lesquels le second équivalent d'acide ou de base ne serait pas attiré et retenu par l'affinité de la base ou de l'acide incomplétement satisfaite, mais bien par la tendance qui réunit deux sels pour en former un sel double.

Cette interprétation repose sur la double fonction que peut remplir l'eau, qui à l'égard des acides joue le rôle de base, et à l'égard des bases le rôle d'acide.

Le remarquable travail de M. Graham sur les phosphates et l'impossibilité où l'on est d'isoler à l'état anhydre le plus grand nombre des acides, ont donné à la basicité de l'eau beaucoup de vraisemblance, et on admet aujourd'hui sans difficulté que les acides hydratés, tels que les acides sulfurique, tartrique, oxalique, etc., sont des sels d'oxyde d'hydrogène, en sorte qu'on peut considérer les bisulfates, les bitratrates, les bioxalates comme des sels doubles, etc.

Toutefois, on ne peut pas toujours concevoir un semblable mode de combinaison; le bisulfate de potasse, en effet, peut être obtenu acide par la calcination qui le rend anhydre et laisse le sel ainsi constitué $KO\ 2SO^3$. Il n'y a pas là de sel double, et de plus il est à remarquer que le second équivalent d'acide sulfurique n'est pas chassé par une température (rouge naissant) beaucoup plus élevée que

celle à laquelle distille l'acide sulfurique anhydre SO^3 (30 degrés).

Par quelle force l'acide sulfurique peut-il donc être aussi énergiquement retenu, si ce n'est par une affinité qui subsiste dans le sulfate de potasse, affinité qui, s'exerçant à l'égard d'un acide, ne peut provenir que de là potasse? Aussi le sulfate de potasse n'est pas neutre.

Le bichromate de potasse, qui est anhydre, est encore un exemple d'un sel acide dont l'existence ne saurait être attribuée à la formation d'un sel double. Le chromate de potasse est alcalin.

D'un autre côté se présente l'hypothèse qui consiste à considérer les hydrates comme des sels dans lesquels l'eau jouerait le rôle d'acide, de même qu'on a admis que les acides hydratés étaient des sels d'oxyde d'hydrogène; et en cela on ne peut trouver étrange la double fonction attribuée à l'eau (HO), car ce n'est pas le seul composé qui partage la propriété de jouer le rôle de base à l'égard des acides et le rôle d'acide à l'égard des bases (silice, alumine).

Or, si les hydrates et les acides hydratés sont des sels, les combinaisons hydratées basiques ou acides sont des sels doubles; et on comprend dès lors, sur un sel déjà alcalin ou acide, la juxtaposition d'un excès de base ou d'un excès d'acide que ne solliciterait pas sa réaction.

La formation des sels acides ou des sels basiques s'explique donc soit par leur réaction, qui indique une saturation incomplète entre leurs éléments, par conséquent une affinité active qui demande à être satisfaite; soit par leur association avec des hydrates ou avec des acides hydratés.

Après avoir examiné les hypothèses par lesquelles on peut expliquer la formation des sels acides ou basiques, on est conduit à reconnaître que c'est encore dans le jeu naturel des affinités ordinaires que se trouve l'interprétation la plus simple et la plus rationnelle, et qui consiste à admettre que les éléments d'un sel ne sont pas neutralisés lors-

qu'ils manifestent de l'affinité pour des quantités quelconques de l'acide ou de la base qui le constituent.

Il est donc utile d'examiner si la neutralité de réaction n'a pas une relation directe avec la neutralité de composition, et si l'on n'a pas renoncé aux indications très-nettes des réactifs colorés, parce qu'on a exigé d'eux autre chose que ce qu'ils pourraient prouver; en d'autres termes, parce qu'on a voulu trouver plus de sels neutres qu'il n'y en a.

Si l'on veut bien se laisser guider d'après les réactifs colorés, on trouve que les combinaisons se divisent : 1° en sels neutres ou du moins qui paraissent tels, 2° en sels alcalins, 3° en sels acides.

Dans ce classement on remarque :

1°. Que les sels à réaction neutre ou à peu près ne produisent pas de sels basiques ou acides; exemple : les nitrates, les chlorates, les perchlorates, etc., à bases énergiques ;

2°. Que les sels à réaction alcaline forment des sels acides; exemple : les carbonates, les borates, les sulfates, les phosphates, les arséniates, les chromates de potasse et de soude, etc. :

3°. Que les sels à réaction acide donnent naissance à des sels basiques : tel est le grand nombre des sous-sels métalliques.

De ce simple rapprochement ne ressort-il pas d'une manière évidente, que les tendances chimiques d'un sel sont en rapport avec sa réaction? L'acidité ne fait-elle pas pressentir la formation d'un sel basique; l'alcalinité, celle d'un sel acide; et la neutralité, une indifférence absolue?

D'où il suit que la réaction d'un sel, à l'égard des réactifs colorés, est sans doute le plus important de ses caractères puisqu'elle indique à la fois la saturation relative de ses éléments, la nature de l'affinité qui reste active, et par cela même le sens de ses modifications ultérieures.

Sans le secours d'aucune hypothèse, ce caractère peu donc servir de base à une classification naturelle et logique

mais tout à fait différente de celle qu'on a prétendu établir d'après le même principe.

En ne tenant compte que des résultats de l'expérience, les combinaisons salines se divisent :

1°. En sels neutres, qui restent indifférents;

2°. En sels acides, qui peuvent devenir basiques;

3°. En sels alcalins, qui peuvent devenir acides, c'est-à-dire en trois classes parfaitement distinctes, dont chacune renferme des sels possédant des caractères communs, la même réaction et par suite la même tendance chimique.

Si l'on s'attache, au contraire, à la réaction du sel et au rapport qui existe entre l'oxygène de sa base et celui de son acide, on réunit dans la même classe des sels neutres, acides et alcalins, des sels de toute réaction.

Ainsi, d'un côté on arrive à un classement rationnel, et de l'autre à la confusion la plus grande, parce que, dans un cas le caractère de la réaction est posé et appliqué comme principe unique, et que dans l'autre ce même caractère, invoqué d'abord, est abandonné dans l'application.

La division des combinaisons salines en trois classes, d'après les indications des réactifs colorés, me paraît être à l'abri de toute objection, car c'est un résultat d'expérience; un sel, en effet, est toujours ou neutre, ou acide, ou alcalin.

En résumé, nous avons vu par quelles considérations on avait étendu et faussé le sens véritable du mot *neutralité*, et comment on était arrivé à ne plus s'entendre clairement sur les mots et sur les choses, et à établir, d'après deux principes différents, une classification qui confond ce qu'elle devrait distinguer, en réunissant des combinaisons qui ont des caractères opposés.

J'ai cherché à montrer que si la neutralité de réaction ne pouvait servir de base à une classification, parce que ce caractère n'existait pas d'une manière absolue ou n'était dans tous les cas que très-exceptionnel, la nature même de la réaction de chaque sel au papier de tournesol était

cependant un caractère distinctif, et devenait ainsi la base d'une division naturelle des combinaisons en trois groupes :

Les sels neutres (ou à peu près),

Les sels acides,

Les sels alcalins.

Admettant, comme conséquence immédiate, que la réaction d'un sel indique le degré de saturation de ses éléments, nous avons pu reconnaître que ses tendances chimiques concordaient avec ce caractère, et que l'on pouvait prévoir par la neutralité d'une combinaison son indifférence chimique, par son acidité sa tendance à devenir basique, et par son alcalinité sa tendance à devenir acide.

Bien qu'il en soit ainsi dans la généralité des cas, nous avons dû néanmoins tenir compte de certaines exceptions et leur chercher une explication satisfaisante.

Parmi ces exceptions se trouvent les sels qui, déjà alcalins ou déjà acides, deviennent cependant plus alcalins et plus acides: ce qui ne saurait s'expliquer par l'action d'une affinité incomplétement satisfaite, puisque la réaction du sel indique au contraire une sursaturation.

C'est alors que nous avons eu recours à l'hypothèse qui fait jouer à l'eau le double rôle de base et d'acide, et par laquelle nous avons considéré les acides et les bases hydratés comme des sels, et leurs combinaisons avec des composés acides ou alcalins comme des sels doubles.

Mais quelle que soit la valeur de cette hypothèse, qui n'a d'ailleurs ici qu'une importance secondaire, faut-il ne pas perdre de vue le fait principal, c'est-à-dire la subdivision des sels en trois classes, d'après leur réaction propre au papier de tournesol.

Ainsi il y a deux principes qu'on ne peut invoquer simultanément : la réaction du sel au tournesol et le rapport de l'oxygène de sa base à celui de son acide. Le premier repose sur une propriété chimique qui est caractéristique pour

chaque sel, le second sur un rapport purement numérique. Il n'existe entre eux aucun lien, aucune solidarité; et en outre, si l'on remarque qu'au lieu du rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide, on eût pu prendre celui de la somme des métaux à celle de l'oxygène et obtenir des relations aussi simples, on restera convaincu du peu d'importance qu'il faut attacher à ces sortes de rapprochements.

De ce qui précède, il résulte que la désignation de sels neutres, prise dans le sens actuel du mot, est erronée, et qu'en raison de l'influence qu'exerce la nature des bases et des acides sur la basicité ou l'acidité des combinaisons, il est préférable de représenter la composition pure et simple d'un sel sans chercher à indiquer un état de neutralité ou de saturation qui n'existe pas.

Il n'est pas d'ailleurs pour cela besoin de changer le langage ordinaire, car pour les sels à 1 équivalent de base et 1 équivalent d'acide, la désignation actuelle exprime leur composition (carbonate de potasse, sulfate de soude, nitrate de baryte).

Pour les sels à 2, 3, 4, 5, 6 et 7 équivalents de base pour 1 d'acide, il en est de même (sulfate bibasique, tribasique, quadribasique, etc., de zinc).

On désigne d'une manière analogue les sels acides à divers degrés (bisulfate, quadroxalate, sexborate de potasse).

Quant aux combinaisons formées de proportions irrégulières de base et d'acide, l'expression de leur formule n'est guère plus difficile.

Sans doute le langage devient moins simple et moins bref à mesure que la composition du sel se complique; mais c'est là un inconvénient auquel on ne peut échapper qu'en laissant vague et incomplet le sens de la formule.

Notre nomenclature nous permet de tout dire dans des termes qui ne sont pas tellement embarrassés, qu'ils soient d'un usage impossible.

« La nomenclature française, dit M. Dumas (1), est » un monument auquel il ne faut pas toucher d'une main » téméraire. »

Si l'on doit se garder, en effet, de modifier sans raison cette nomenclature dans aucuns de ses détails, il n'importe pas moins de n'en pas dénaturer l'application; il faut lui laisser toute sa clarté et sa logique en acceptant les faibles inconvénients qu'on peut lui reprocher en échange des avantages qu'elle présente.

Elle est claire et logique lorsqu'elle est en parfaite harmonie avec la formule; elle cesse de l'être lorsqu'elle ne la reproduit pas tout entière et telle qu'elle est.

Or, quand on dit sulfate de peroxyde de fer, et qu'on écrit $Fe^2 O^3 (SO^3)^3$, la nomenclature n'indique nullement qu'il s'agit de 1 équivalent de peroxyde de fer et de 3 équivalents d'acide sulfurique.

Ce désaccord vient de ce qu'on a voulu qu'un composé éminemment acide fût neutre et désigné comme tel. On dira peut-être que c'est là une anomalie sur laquelle on s'est entendu, une convention générale: cela est vrai; et si cette anomalie était une simplification, on pourrait la conserver: mais si, loin d'être un avantage, elle complique et fausse la nomenclature, il faut y renoncer.

Ne serait-il pas préférable, en effet, d'énoncer toujours la formule telle qu'elle est écrite : le langage ordinaire y gagnerait en vérité et en précision, et on y verrait aussi disparaître la dénomination de *sels neutres* qui n'est basée sur aucun caractère réel, et qui d'ailleurs n'a pas la signification et l'importance théoriques qu'on lui prête.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVI, page 513.

RECHERCHES SUR L'ACÉTAL;

Par M. Ad. WURTZ.

Jusqu'aujourd'hui les chimistes sont restés dans l'incertitude relativement à la véritable constitution de l'acétal, ce liquide éthéré que Doebereiner a rencontré le premier parmi les produits de l'oxydation lente de l'alcool. J'ai entrepris quelques expériences dans le but d'éclairer cette question encore indécise.

Je me suis assuré d'abord que l'acétal se forme en quantité notable lorsqu'on distille l'alcool avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique. On emploie, pour faire cette opération, les proportions indiquées par M. Liebig, savoir : 3 parties de peroxyde de manganèse, 3 parties d'acide sulfurique, 2 parties d'eau et 2 parties d'alcool. Lorsque l'effervescence produite dans les premiers moments de la réaction s'est calmée, on distille et on recueille 3 parties de liquide. Les produits de plusieurs opérations ayant été réunis, on en extrait l'aldéhyde et l'acétal de la manière suivante : Le liquide est introduit dans un grand ballon, surmonté d'un tube à boules (1) et mis en communication avec un réfrigérant de Liebig. On distille et on recueille à part ce qui passe au-dessous et au-dessus de 80 degrés. On arrête la distillation dès que le thermomètre marque 95 degrés.

La première portion est mise en contact pendant quelques heures avec du chlorure de calcium pulvérisé, puis distillée au bain-marie. Ce qui passe avant 60 degrés est employé pour la préparation de l'aldéhyde. On recueille ensuite le liquide qui distille entre 60 et 80 degrés, et on le mélange avec une solution concentrée de chlorure de cal-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLII, page 132.

cium. Il se sépare une couche abondante d'un liquide éthéré qui est mis de côté. Dans le ballon, on trouve quelquefois au-dessus de la solution sirupeuse du chlorure de calcium une certaine quantité du même liquide éthéré : on le réunit au précédent.

La seconde portion du liquide primitif, qui a passé entre 80 et 95 degrés, est soumise de nouveau à la distillation. On ne recueille que le premier tiers du liquide et on le met en contact avec du chlorure de calcium. Au bout de quelques heures on rectifie au bain-marie, et on continue cette opération tant que le liquide qui passe se trouble par une solution concentrée de chlorure de calcium. La couche éthérée est séparée et réunie aux liquides éthérés précédemment obtenus.

Ces liquides éthérés, séparés par le chlorure de calcium, renferment de l'aldéhyde, beaucoup d'éther acétique et de l'acétal. Ce dernier produit, malgré son point d'ébullition assez élevé, est entraîné avec les autres substances plus volatiles que lui. Pour l'en séparer, on agite avec précaution le liquide avec une solution de potasse caustique qui résinifie l'adéhyde et décompose la majeure partie des éthers composés, grâce à l'élévation de température qui se produit. Au bout de quelques heures de contact, le liquide brun qui surnage la solution potassique, considérablement augmentée en volume, est décanté et distillé. Le produit de la distillation est mélangé avec une solution de chlorure de calcium qui en sépare une couche d'un liquide éthéré qui renferme beaucoup d'acétal. Pour en achever la purification, on l'enferme dans un tube avec deux fois son volume de potasse caustique, on place le tube horizontalement dans un bain-marie, et on le chauffe pendant vingt-quatre heures.

Pendant cette opération, il diminue encore en volume et se colore légèrement en brun. Après le refroidissement, on le sépare, on le distille, on agite le produit distillé avec

une solution de chlorure de calcium, et, après avoir séparé le liquide éthéré qui surnage, on le fait digérer pendant quelque temps avec du chlorure de calcium grossièrement pulvérisé. Quand on le rectifie après l'avoir décanté, la plus grande partie passe entre 100 et 105 degrés. C'est de l'acétal, comme le prouve l'analyse suivante d'un produit qui a passé à 104 degrés :

0gr,301 de matière ont donné 0,669 d'acide carbonique et 0,321 d'eau.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone......	60,61	C^{12}.....	61,02
Hydrogène....	11,84	H^{14}.....	11,86
		O^{4}.....	27,12
			100,00

M. Stas, qui a donné le premier la véritable formule de l'acétal, l'a envisagé comme une combinaison de 1 molécule d'aldéhyde avec 2 molécules d'éther.

Les expériences suivantes prouvent que l'acétal renferme en effet deux groupes éthyliques.

Lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique concentré, il s'y dissout. La liqueur abandonnée à elle-même noircit au bout de quelques jours, et renferme alors en dissolution une quantité notable d'éther chlorhydrique.

Le perchlorure de phosphore exerce une action assez énergique sur l'acétal et en dégage de l'éther chlorhydrique en abondance.

Lorsqu'on chauffe l'acétal au bain d'huile, dans un tube fermé, avec plusieurs fois son poids d'acide acétique monohydraté, on obtient de l'éther acétique. Je me suis assuré qu'il se forme plus de 1 équivalent d'éther acétique pour 1 équivalent d'acétal.

On peut envisager cette substance comme la diéthyline

du glycol (1), c'est-à-dire comme du glycol $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right. O^4$, dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents d'éthyle. Sa constitution serait donc exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix}C^4\,H^4\\(C^4\,H^5)^2\end{matrix}\right\} O^4 = C^{12}H^{14}O^4.$$

Si cette hypothèse est exacte, on doit pouvoir remplacer l'un et l'autre des groupes éthyliques par du méthyle. L'expérience m'a prouvé qu'il en est véritablement ainsi. En distillant un mélange d'alcool et d'esprit-de-bois avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, j'ai obtenu les composés

$$\left.\begin{matrix}C^4\,H^4\\C^4\,H^5\\C^2\,H^3\end{matrix}\right\} O^4 \quad \text{et} \quad \left\{\begin{matrix}C^4\,H^4\\C^2\,H^3\\C^2\,H^3\end{matrix}\right\} O^4.$$

Voici comment on procède pour les préparer et pour les purifier :

On introduit dans une cornue spacieuse 300 parties d'acide sulfurique, 300 parties d'eau, 200 parties de peroxyde de manganèse, et on y ajoute un mélange de 110 parties d'alcool et de 90 parties d'esprit-de-bois. Quand l'effervescence produite par la première réaction s'est calmée, on distille de manière à recueillir une quantité de liquide égale à celle du mélange spiritueux qu'on a employé. On rectifie ce liquide en ayant soin de recueillir séparément ce qui passe au-dessus et au-dessous de 68 degrés. On arrête la distillation à 85 degrés. Les deux portions ainsi obtenues sont traitées comme on l'a indiqué plus haut pour la préparation de l'acétal, avec cette différence cependant qu'il faut renoncer à extraire l'aldéhyde de la partie la plus volatile. Après avoir rectifié, puis agité avec une solution de chlo-

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* tome XLIII, page 199.

rure de calcium le liquide traité à deux reprises par la potasse caustique, on obtient un produit éthéré, d'une odeur particulière, et qui renferme une trace de méthylal, de l'acétal et les composés intermédiaires. On les sépare par la distillation fractionnée en employant le tube à boules dont j'ai donné la description. On remarque pendant cette opération que le thermomètre, qui monte presque immédiatement à 60 degrés, se maintient pendant quelque temps entre 60 et 70 degrés, et qu'une autre portion notable du liquide passe entre 80 et 90 degrés.

Après avoir purifié, par de nouvelles distillations fractionnées, les portions de liquide qui ont passé entre ces limites de température, on obtient un produit bouillant vers 65 degrés et un autre bouillant vers 85 degrés. Le premier a donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr,2895 de matière ont donné 0,570 d'acide carbonique et 0,295 d'eau.

Ces chiffres donnent, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone........	53,69	C^8......	53,33
Hydrogène......	11,31	H^{10}.....	11,11
		O^4......	35,56
			100,00

C'est un liquide mobile et incolore, d'une odeur éthérée pénétrante et rappelant celle des composés méthyliques. Sa densité à 0 degré est de 0,8555. Il se dissout dans une grande quantité d'eau. Il brûle avec une flamme blanche bordée de bleu et assez éclairante. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^8 H^{10} O^4,$$

qui représente un composé mixte de méthylal et d'acétal

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^4 \\ C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \end{matrix}\right\} O^4 \quad \text{ou} \quad \left\{\begin{matrix} C^2 H^2 \\ C^4 H^5 \\ C^2 H^3 \end{matrix}\right\} O^4.$$

Le produit bouillant vers 85 degrés a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},325$ de matière ont donné 0,6885 d'acide carbonique et 0,341 d'eau.

II. $0^{gr},361$ de matière ont donné 0,763 d'acide carbonique et 0,377 d'eau.

Ces chiffres donnent, en centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone.....	57,77	57,63	C^{10}...	57,69
Hydrogène...	11,64	11,59	H^{12}...	11,53
Oxygène.....	»	»	O^{4}...	30,78
				100,00

et conduisent à la formule

$$C^{10}H^{12}O^{4} = \left.\begin{matrix} C^{4}H^{4} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{2}H^{3} \end{matrix}\right\} O^{4},$$

qui a été contrôlée par la détermination de la densité de vapeur du composé. Voici les données de cette expérience :

Excès du poids du ballon..	$0^{gr},411$
Température du bain......	175°
Température de la balance..	23°
Baromètre...............	$751^{mm},2$
Capacité du ballon........	278^{cc}
Air restant....	$5^{cc},5$

Ces nombres donnent pour la densité de vapeur cherchée le chiffre 3,475. La densité, calculée d'après la formule

$$C^{10}H^{12}O^{4} = 4 \text{ volumes de vapeur},$$

serait de 3,544.

L'acétal méthylé ou le méthylacétal est un liquide très-mobile, d'une odeur éthérée pénétrante, et analogue à celle de l'acétal lui-même. Il se dissout dans l'alcool en

toutes proportions et dans environ quinze fois son volume d'eau. L'eau et surtout la solution aqueuse de chlorure de calcium précipitent la solution alcoolique; lorsque l'alcool y prédomine, l'eau ne précipite plus rien de cette solution.

La densité de l'acétal méthylé à 0 degré a été trouvée de 0,8535. Il est inflammable et brûle avec une flamme éclairante. La potasse caustique ne le décompose pas.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur quelques combinaisons du Benzoyle; par M. C. Voit (1).

Ce travail comprend l'étude de quelques combinaisons de l'acide benzamique, ou amidobenzoïque, et la description d'un nouvel acide amidé, l'acide diamidobenzoïque.

L'acide benzamique, ou amidobenzoïque, se forme, comme on sait, par la réduction de l'acide nitrobenzoïque au moyen de l'hydrogène sulfuré. Pour préparer l'acide nitrobenzoïque, on introduit, par petites portions, de l'acide benzoïque fondu dans un mélange de 2 parties d'acide sulfurique concentré et de 1 partie d'acide nitrique d'une densité de 1,5 et on chauffe le tout pendant une demi-heure. L'eau froide précipite de ce mélange des flocons blancs d'acide nitrobenzoïque, sans aucun mélange d'acide dinitrobenzoïque.

L'acide nitrobenzoïque se forme aussi lorsqu'on laisse tomber goutte à goutte du chlorure de benzoyle dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCIX, page 100 (nouvelle série, tome XXIII), juillet 1856.

On l'a transformé en acide amidobenzoïque en le faisant bouillir avec du sulfhydrate d'ammoniaque. La liqueur ayant été filtrée et évaporée, on y a ajouté de l'acide chlorhydrique concentré. Il s'est déposé des cristaux mamelonnés formés par la combinaison de l'acide chlorhydrique avec l'acide amidobenzoïque.

Voici les formules de quelques amidobenzoates.

Amidobenzoate de soude $C^{14}H^{4}(AzH^{2})NaO^{4}$ (à 100 degrés). — Aiguilles déliées obtenues en décomposant le sel de baryte par le sulfate de soude, et en ajoutant de l'alcool absolu à la solution aqueuse concentrée.

Amidobenzoate de baryte $C^{14}H^{4}(AzH^{2})BaO^{4}$ (à 100 degrés). — Prismes volumineux, un peu colorés, préparés en saturant le chlorhydrate amidobenzoïque par du carbonate de baryte, et évaporant la liqueur filtrée au bain-marie; l'amidobenzoate cristallise d'abord.

Amidobenzoate de strontiane $C^{14}H^{4}(AzH^{2})SrO^{4} + 2Aq$. — Prismes incolores, très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, et perdant leur eau de cristallisation à 100 degrés.

Amidobenzoate de chaux $C^{14}H^{4}(AzH^{2})CaO^{4}$. — Aiguilles déliées, rougissant à l'air.

Amidobenzoate de magnésie $C^{14}H^{4}(AzH^{2})MgO^{4} + 7Aq$. — Gros prismes transparents, à six pans et à face terminale oblique, obtenus par double décomposition avec le sel de baryte et le sulfate de magnésie.

L'acide dinitrobenzoïque de M. Cahours a été obtenu en faisant bouillir l'acide benzoïque pendant plusieurs heures avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique. On peut l'éthérifier facilement en le chauffant avec de l'alcool et de l'acide sulfurique; l'eau précipite de la liqueur acide des gouttes oléagineuses qui se solidifient par le refroidissement: c'est l'éther dinitrobenzoïque. Il se dépose du sein de l'alcool bouillant en longues aiguilles soyeuses. L'ammoniaque le transforme en dinitrobenzamide $C^{14}H^{5}(AzO^{4})^{2}O^{2}$. Cette

substance, fusible à 183 degrés, est peu soluble dans l'eau froide, et un peu plus soluble dans l'eau bouillante. La solution est neutre et a une saveur amère. La solution ammoniacale ne précipite pas le nitrate d'argent.

Pour transformer l'acide dinitrobenzoïque en acide diamidobenzoïque, on fait passer pendant longtemps un courant de gaz sulfhydrique à travers la solution ammoniacale chaude de l'acide nitrogéné. La liqueur, séparée du soufre, est évaporée au bain-marie, sursaturée par l'acide chlorhydrique, et filtrée chaude. Au bout de quelque temps, elle laisse déposer des cristaux jaunes de chlorhydrate diamidobenzoïque.

L'acide diamidobenzoïque lui-même peut être obtenu en faisant digérer le sulfate diamidobenzoïque avec du carbonate de baryte, et en évaporant la solution filtrée, d'abord au bain-marie, et puis dans le vide sec. Ce sont de petits cristaux prismatiques verdâtres, qui se dissolvent facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ils fondent et noircissent vers 195 degrés. Leurs solutions sont neutres et n'ont aucune saveur.

L'acide diamidobenzoïque n'est pas un acide à proprement parler. Loin de se combiner aux bases, il forme avec les acides des composés bien définis et cristallisables. On rencontre ici des phénomènes analogues à ceux qu'on a signalés avec l'aniline, et qui sont relatifs aux modifications qu'impriment à une substance donnée les molécules qui y entrent par substitution à la place de l'hydrogène. L'aniline est une base; mais son pouvoir basique décroît et finit par disparaître à mesure que les molécules d'hydrogène y sont remplacées par du chlore. De même, l'acide benzoïque est un acide puissant; mais ses propriétés acides s'affaiblissent beaucoup lorsqu'il se transforme en acide amidobenzoïque par la substitution d'une molécule d'amidogène à une molécule d'hydrogène. Elles disparaissent complétement dans l'acide diamidobenzoïque, avec l'entrée d'une seconde mo-

lécule d'amidogène dans la combinaison. L'acide diamidobenzoïque n'est capable de former des sels qu'avec les acides.

Chlorhydrate diamidobenzoïque $C^{14}H^{4}(AzH^{2})^{2}O^{4}$, $2HCl$. — Cette combinaison se forme dans la préparation de l'acide diamidobenzoïque. On la purifie en la dissolvant dans une petite quantité d'eau froide, et en ajoutant à la solution de l'acide chlorhydrique concentré. Il s'en sépare immédiatement des aiguilles blanches, ou un précipité floconneux qui se transforme en aiguilles. Au besoin, on répète cette opération. Le chlorhydrate diamidobenzoïque se dissout facilement dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Exposée au contact de l'air, la solution aqueuse se décompose en déposant des flocons noirs. Lorsqu'on la mélange avec du chlorure de platine, et qu'on met la solution au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, il s'en dépose des croûtes colorées en brun qui paraissent renfermer $C^{14}H^{4}(AzH^{2})^{2}O^{4}$, $2HCl$, $PtCl^{2}$.

Sulfate diamidobenzoïque $C^{14}H^{4}(AzH^{2})^{2}O^{4}$, $S^{2}H^{2}O^{8}$. — La combinaison chlorhydrique ayant été dissoute dans l'acide sulfurique étendu, il s'est déposé, par la concentration, des tables et des lames colorées en noir, et qu'on a obtenues presque incolores en les faisant recristalliser dans l'alcool. Ces cristaux se dissolvent facilement dans l'eau, et un peu plus difficilement dans l'alcool. Ces solutions, d'un jaune brun par transmission et vertes par réflexion, se décomposent facilement.

Indépendamment des sels précédents, on a encore obtenu les nitrate, acétate et oxalate diamidobenzoïque (1).

---

(1) M. Boullet, professeur au lycée de Strasbourg, s'est occupé, en même temps que M. Voit et sans connaître ses résultats, de la réduction des combinaisons nitrogénées de l'acide benzoïque. La méthode qu'il a employée est celle des sels ferreux, que M. Béchamp a indiquée lepremier. M. Boullet m'annonce que non-seulement il a obtenu à l'aide de cette méthode les acides amidobenzoïque et diamidobenzoïque, mais encore les acides amidocuminique et diamidocuminique et l'acide amidocinnamique. M. Béchamp a fait allusion à ces résultats dans un travail publié dans le cahier de mars

Sur la Phaséomannite, une nouvelle espèce de sucre; par M. H. Vohl (1).

Le suc des haricots vulgaires (*Phaseolus vulgaris*) possède, avant la maturité, une saveur sucrée qui ne diminue pas sensiblement lorsqu'on le fait fermenter et qu'on distille l'alcool qui s'est formé. Cette propriété est due à une matière sucrée particulière, la phaséomannite, qu'on parvient à extraire de la manière suivante :

Les haricots verts, divisés en petits morceaux, sont introduits dans un sac que l'on plonge pendant une demi-heure dans de l'eau bouillante, et qu'on soumet ensuite à l'action d'une forte presse. On ajoute de la levûre à la liqueur brune et sucrée qui s'écoule, et lorsque la fermentation est terminée, on la sature par la craie. Après avoir filtré, on évapore au bain-marie en consistance sirupeuse et on épuise avec de l'alcool à 80 pour 100. L'alcool ayant été chassé par la distillation, il se dépose dans la liqueur concentrée, au bout de vingt-quatre heures, une foule d'aiguilles aplaties, groupées en étoiles, et qui ressemblent à la mannite. On les exprime entre du papier et on les purifie par une nouvelle dissolution dans l'alcool faible, avec addition de charbon animal. Par l'évaporation spontanée de cette solution, on obtient de belles tables transparentes. La phaséomannite se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool faible, elle est à peu près insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther; elle est douée d'une saveur sucrée. Exposés au contact de l'air sec, ses cristaux deviennent opaques en perdant de l'eau de cristallisation. A 100 degrés, ils en perdent 16,5 pour 100; lorsqu'on les chauffe, ils décrépitent; entre 150 et 160 degrés, ils fondent en un liquide incolore qui cristallise en se refroidissant; vers 300 degrés, le

---

des *Annales*, tome XLVI, page 354. Voyez aussi *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 399. (A. W.)

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCIX, p. 125 (nouvelle série, tome XXIII), juillet 1856.

liquide commence à se décomposer en développant l'odeur du sucre qui brûle et en dégageant des vapeurs empyreumatiques inflammables; il reste un résidu charbonneux qui brûle sur la lame de platine sans laisser de cendres.

La phaséomannite ne réduit, ni à froid ni à chaud, la solution de cuivre alcaline; elle ne fermente pas. Séchée à 100 degrés, elle renferme 41,05 pour 100 de carbone et 6,86 pour 100 d'hydrogène. Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{21} H^{21} O^{20} \text{ (1)}.$$

La phaséomannite se dissout sans noircir dans l'acide sulfurique froid, et sans coloration dans l'acide nitrique concentré et froid. Quand on ajoute de l'acide sulfurique à cette dernière solution, il s'en précipite des flocons blancs.

Soumise à l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, elle ne paraît pas éprouver d'altération. L'acide nitrique la transforme à chaud en acide oxalique. Elle possède des propriétés purgatives.

Recherches diverses de Chimie organique; par M. Limpricht (2).

1. *Nouveau mode de formation du benzonitrile.* — Lorsqu'on ajoute du chlorure de benzoyle à du sulfocyanure de potassium, il se manifeste une réaction très-vive, dans laquelle il se forme du benzonitrile bouillant à 191 degrés et du sulfure de carbone :

$$\underbrace{2(C^{14} H^5 O^2, C^2 Az S^2)}_{\text{Sulfocyanure de benzoyle.}} = \underbrace{2 C^{14} H^5 Az}_{\text{Benzonitrile.}} + C^2 O^4 + C^2 S^4.$$

2. *Ethylnaphtylamine.* — Par l'action du bromure d'é-

(1) La formule plus probable $C^{24} H^{24} O^{22}$ exige C... 41,8 H... 6,9. (A. W.)

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome XCIX, page 117 (nouvelle série, tome XXIII), juillet 1856.



thyle sur la naphtylamine, il se forme du bromhydrate d'éthylnaphtylamine qui cristallise en petits mamelons incolores. Ce sel renferme $C^{20} H^{5} (C^{4} H^{5}) Az, HBr$. La potasse en sépare de l'alcool et de la naphtylamine.

3. *Préparation de l'acide benzamique.* — Lorsqu'on chauffe l'éther nitrobenzoïque avec de la limaille de fer et de l'acide acétique, il se transforme en éther benzamique, dont on peut séparer l'acide benzamique par la potasse alcoolique (1).

4. *Nouveau dérivé du benzoyle.* — Lorsqu'on ajoute de l'aldéhyde ammoniaque, par petites portions, à du chlorure de benzoyle, il se forme de l'acide benzoïque, du sel ammoniac et un nouveau corps cristallisable. Après avoir abandonné la masse pendant quelques heures à elle-même, on l'épuise par l'eau, puis par le carbonate de soude, et on dissout le résidu dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, on obtient des aiguilles fines et incolores. Cette substance renferme $C^{32} H^{16} Az^{2} O^{4}$. L'eau ne la dissout pas; l'alcool et l'éther la dissolvent difficilement à froid, facilement à chaud; elle est fusible; la potasse et l'acide sulfurique concentré la décomposent et en séparent de l'acide benzoïque; chauffée avec du peroxyde de plomb, de l'eau et de l'acide sulfurique, elle donne de la benzamide.

---

(1) M. Boullet a obtenu directement l'acide benzamique en réduisant l'acide nitrobenzoïque par le fer et l'acide acétique. *Voir* la note page 379.

Observations météorologiques faites à l'Observatoire impérial de Paris. — JUILLET 1856.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai. Barom. à 0°.	9 h. mat. Thermom. extér. fixe et corr.	9 h. mat. Thermom. tournant.	MIDI. Temps vrai. Barom. à 0°.	Midi Thermom. extér. fixe et corr.	Midi Thermom. tournant.	3 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	3 h. soir Thermom. extér. fixe et corr.	3 h. soir Thermom. tournant.	6 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	6 h. soir Thermom. extér. fixe et corr.	6 h. soir Thermom. tournant.	9 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	9 h. soir Thermom. extér. fixe et corr.	9 h. soir Thermom. tournant.	MINUIT. Temps vrai. Barom. à 0°.	Minuit Thermom. extér. fixe et corr.	Minuit Thermom. tournant.	THERMOM. Maxima.	THERMOM. Minima.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	759,77	16,9	»	759,73	18,5	19,4	759,28	20,3	20,5	758,99	18,9	19,0	759,98	15,5	15,7	760,29	11,7	12,1	20,5	13,5	Beau ; vapeurs.........	N.E. ass. fo.
2	760,82	15,7	16,0	760,23	17,1	17,4	759,59	18,0	17,9	759,73	16,9	16,9	760,62	14,1	14,9	760,94	10,8	11,3	18,3	9,1	Beau..................	N N.E. t.-fo
3	761.90	14,1	14,8	761,01	16,3	16,6	759,95	17,7	17,9	759,40	17,1	17,3	759,55	14,5	14,9	759,29	10,9	11,8	18,3	8,5	Beau ; quelq. nuages...	N.N.E.fort.
4	758,52	14,9	15,9	758,31	17,3	17,7	757,36	18,8	18,8	757,45	18,3	18,8	758,55	15,8	16,0	758,56	12,9	13,1	19,1	9,3	Beau ; qq. légers nuag.	N.N.E as. fo
5	[3]758,50	14,3	»	[2]758,75	18,0	»	758,09	20,0	»	758,24	20,0	»	759,09	17,2	17,4	759,62	13,6	14,1	20,2	11,9	Couvert...............	N. ass. fort
6	759,85	20,7	»	759,23	22,3	21,3	758,51	24,1	»	758,10	20,8	21,0	758,35	18,3	*17,4	757,95	15,7	16,2	24,6	10,7	Nuageux...............	O.S.O.as. fo
7	755,75	18,6	18,2	753,80	22,6	»	752,34	21,3	20,9	750,38	17,9	18,1	749,40	15,3	*15,8	746,96	14,6	15,3	23,2	11,2	Eclaircies ; cumulus...	O.S O. fort
8	747,23	14,2	14,3	748,37	15,1	14,9	749,62	13,9	14,0	750,39	13,7	13,9	752,05	11,4	11,9	752,34	11,0	11,4	16,0	11,9	Couvert ; nimbus.......	O.S.O tr.-fo
9	752,12	15,9	15,7	752,70	16,5	15,9	753,39	13,7	*12,5	753,41	14,6	14,9	755,01	11,8	»	755,44	9,0	»	17,6	10,2	Couv. ; qq. éclaircies...	O. ass. fort.
10	757,43	16,9	16,7	757,40	17,9	17,6	757,45	19,4	18,5	758,07	15,4	15,5	758,69	13,2	13,8	758,97	12,9	13,3	21,0	8,7	Couv. ; qq. éclaircies...	O. faible
11	759,00	18,1	17,7	759,27	17,3	*16,9	759,20	18,2	18,2	759,07	18,6	18,8	759,12	16,8	17,3	758,94	16,5	16,9	18,6	11,8	Nuag. ; qq. g. de pluie.	O. ass. faib
12	759,31	17,1	16,6	758,32	20,3	19,9	757,78	20,9	20,6	757,08	17,4	18,4	756,71	17,1	17,1	755,66	16,7	17,1	22,0	14,5	Couvert...............	S.O. ass fa.
13	756,49	18,9	17,9	756,43	21,1	20,3	756,69	19,6	*20,0	756,32	18,5	18,2	756,11	15,2	*15,7	755,33	16,3	*16,8	22,4	15,1	Très-nuageux..........	S.O. fort.
14	756,51	18,9	18,9	757,33	20,7	20,4	758,30	21,7	21,4	758,98	21,3	21,1	760,16	18,7	*18,7	759,85	17,8	17,9	21,9	15,3	Couvert	O. faible..
15	758,78	23,1	22,9	757,91	25,7	25,1	756,87	25,9	25,8	755,58	25,5	25,3	754,85	22,0	22,3	753,26	19,5	20,0	26,8	16,2	Très-nuageux...........	S.E. faible
16	756,15	20,7	20,7	757,24	21,5	20,9	758,15	21,1	21,4	759,50	19,2	19,5	761,07	14,7	15,2	761,74	12,4	13,0	23,3	17,7	Quelques éclaircies....	O.S.O. fort
17	762,31	15,8	15,9	761,70	20,5	19,9	760,99	21,9	21,2	760,96	19,5	19,8	762,05	15,7	15,8	761,82	14,2	14,7	22,1	10,6	Nuageux................	O.N O. faib
18	761,93	18,5	17,9	760,96	22,1	20,9	760,22	23,5	22,9	759,60	22,8	22,7	760,25	19,3	19,7	759,86	18,1	18,3	24,1	11,8	Couvert ; qq éclaircies.	O.N.O.faib.
19	760,89	17,1	»	[4]760,26	21,7	21,6	759,70	23,7	»	759,27	23,1	»	759,38	19,7	20,1	759,95	18,5	18,9	23,7	15.8	Beau ; quelques cirrus.	S.O as fort
20	[5]757,28	19,1	19,4	757,14	20,4	19,9	757,26	19,4	19,7	757,09	15,4	18,7	757,32	17,3	17,4	756,86	16,7	16,9	21,3	16,7	Couvert..........	O.S.O.as fo
21	[6]758,09	16,1	16,6	758,04	19,3	18,7	757,41	20,5	21,0	756,94	20,1	20,2	756,83	18,8	18,9	756,57	15,9	16,9	20,9	15,0	Couvert.....,..	N.E. faible
22	756,23	22,6	21,9	755,48	24,3	24,2	754,61	25,2	24,8	753,96	24,4	23,9	753,64	21,3	21,7	753,39	18,5	18,9	26,2	13,1	Eclaircies ; cumulus...	S.S.E. faib
23	750,96	25,2	24,4	750,19	28,7	28,2	749,55	30,7	28,9	748,87	28,5	27,9	748,87	23,7	23,8	748,37	20,5	20,9	31,5	14,9	Beau ; quelques nuages	S.S.E. faib
24	750,22	23,7	24,9	750,84	24,5	24,5	750,74	25,7	24,9	750,73	24,3	24,4	752,02	19,3	19,9	752,18	17,5	17,9	26,1	18,7	Couvert ; éclaircies... .	S.S.O.as.fo
25	754,96	16,7	16,6	755,95	19,9	19.9	756,50	22,0	21,5	757,51	18,9	18,7	758,40	15,1	15,0	758,78	13,9	14,7	22,4	15,3	Eclaircies ; cumulus. .	O. assez fo
26	759.95	20,2	19,4	759,60	22,1	21,6	759,63	21,7	22,0	759,63	20,7	20,8	761,39	14,9	14,4	761,84	13,4	13,9	22,6	12,5	Nuages ; qq. éclaircies.	S O. faible.
27	762,20	19,7	19,0	761,44	22,2	21,9	760,52	22,8	22,9	760,00	22,7	22,0	760,11	19,1	19,4	759,68	18,7	17,9	23,8	11,7	Nuages ; éclaircies... .	S.O. faible.
28	758,58	19,9	20,0	758,35	24,1	23,0	758,19	23,5	22,9	757,98	22,3	22,9	759,36	20,0	20,3	759,56	18,1	18,8	24,5	15,8	Très-nuageux ; cumulus	O.N.O. t.-fa
29	761,52	23,8	22,9	761,65	25,1	24,9	761,31	26,3	25,7	761,44	25,5	25,4	762,42	22,7	22,9	763,07	19,0	19,4	27,6	16,0	Beau ; cumulus....	S. E. faible
30	763,80	24,3	23,9	763,01	26,2	26,4	762,46	27,5	27,8	762,27	26,4	26,7	762,72	23,9	23,9	762,96	19,9	20,4	27,9	15,9	Très-nuageux	N E. faible.
31	762,11	25,0	24,9	760,96	28,7	28,4	760,38	29,6	29,4	759,79	28,7	28,9	760,24	25,2	25,1	760,39	22,3	22,7	31,2	17,3	Beau...................	N.E. ass. fo

(1) Observation faite à 9 h. 25m.
(2) Observation faite à midi 20m.
(3) Observation faite à 9 h. 34m.
(4) Observation faite à midi 10m.
(5) Observation faite à 9 h. 15m.
(6) Observation faite à 9 h. 35m.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 56mm,46 ; terrasse, 54mm,04.

NOTA. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre était mouillé par la pluie.

Observations météorologiques faites à l'Observatoire impérial de Paris. — AOUT 1856.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai.			MIDI. Temps vrai.			3 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			6 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			9 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			MINUIT. Temps vrai.			THERMOM.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Maxima.	Minima.		
1	759,58	25,4	25,1	758,73	29,7	29,4	757,78	31,2	30,9	757,21	30,3	30,3	757,77	26,3	26,7	757,76	23,5	23,9	31,3	18,0	Beau ciel.	N E. ass. fo.
2	757.44	26,7	»	756,61	29,9	»	755,85	31,0	»	755,17	30,2	»	755,86	26,7	27,0	755,73	23,9	24,1	31,0	19,6	Beau........	S.E as fort
3	755.79	25,6	»	755,27	30,9	30,9	[1]755,07	31,3	»	756,98	30,5	»	756,23	27,0	27,2	756,83	22,9	22,9	31,6	19,6	Beau...	N E. ass. fo.
4	758,20	25,8	26,7	758,00	29,4	29,9	757,69	30,3	30,6	757,86	29,6	29,9	759,88	25,3	25,8	759,90	20,7	21,8	30,7	17,6	Beau ; qq cumulus......	N.O. ass fa.
5	761,25	20,5	20,9	760,83	24,0	24,6	759,92	25,3	25,5	759,53	24,3	24,3	760,17	20,9	21,1	760,16	16,6	17,1	25,3	16,8	Beau ; vapeurs.........	N. ass. fort
6	759,73	18,3	18,7	758,54	24,1	23,6	757,39	26,1	25,7	756,92	24,7	24,7	757,02	21,3	22,0	757,44	17,9	18,4	26,3	14,8	Quelques nuages.......	N N.O. faib
7	756,97	20,9	20,8	756,27	24,8	24,9	755,46	26,4	25,9	754,59	25,2	25,7	754,71	21,0	20,6	754,48	17,1	17,9	27,2	14.6	Beau ; quelq. cumulus..	O.N.O. faib.
8	753,10	20,5	20,4	752,17	20,9	*20,9	750,58	18,9	*19,0	»	»	»	749,69	20,1	20,4	750,88	19,3	19,9	22,5	13,1	Couv. ; qq. g. de pluie.	S. faible.
9	754,54	22,3	»	754,64	25,7	»	754.64	26,1	»	754,20	25,3	»	754,90	20,5	»	755,18	18,6	»	26,7	17,7	Cumulus ; qq éclaircies.	O.S O. as fa
10	754,34	25,9	»	753,74	29,1	»	753,00	30,1	»	752,63	29,1	»	753,01	24,8	»	752,98	21,9	»	30,9	17,0	Beau ; quelq. nuages...	S. faible.
11	754,39	26,1	»	753,51	29,3	»	751,82	33,3	»	750,26	31,7	»	753,79	23,7	»	755,88	18,1	»	33,4	18,7	Couvert...............	S. faible.
12	757,98	23,9	»	757,58	26,2	»	756,81	28,0	»	756,17	26,5	»	[2]757,31	22,1	»	756,97	20,4	»	28,0	15,8	Beau ; vapeurs.........	S. faible.
13	756,91	26,5	»	756,08	29,5	»	755 08	29,9	»	754,17	29,2	»	754,29	24,4	»	753,82	21,7	»	31,5	18,0	Beau ; quelq, cumulus.	S E. faible.
14	756,22	23,3	»	756,12	25,1	»	756,34	22,9	»	756,98	22,5	»	758,32	17,7	»	759,18	17,0	»	26,8	16,8	Couvert ; qq éclaircies.	O. faible
15	759,55	21,1	»	759,12	23,7	»	757,84	25,0	»	757,54	23,3	»	757,80	18,3	»	757,19	17,3	»	26,0	13,4	Nuageux..............	O.S O. as. fo
16	755,93	22,4	»	753,31	26,6	»	751,09	28,1	»	749,89	26,2	»	748,88	23,7	»	747,19	21,9	»	28,1	14,4	Beau..	E. assez fo
17	747,12	23,8	»	745,77	26,2	»	744,59	23,7	»	742,79	22,5	»	742,34	20,3	»	740,75	18,8	»	26,5	21,3	Eclaircies..............	S O. ass. fo
18	739,80	21,9	»	738,94	24,2	»	738,35	21,3	»	738.23	20,4	»	738,83	18,1	»	738,76	16,3	»	26,0	15,4	Très-nuageux..........	S S E. faib
19	741,34	18,6	»	742,71	20,7	»	744,14	20,2	»	745,60	19,1	»	[3]747,81	16,4	»	748,24	15,1	»	21,4	15,7	Très-nuageux..........	N.O. faible
20	747,85	19,3	»	747,63	19,4	»	746,32	18,3	»	744,84	18,4	»	745.63	16,3	»	746,55	16,1	»	20,2	14,3	Couvert	S.S.E.as.fo
21	746,51	19,1	»	745,83	19,8	»	746,03	16,9	»	745,45	15,8	»	745.95	14,7	»	746,19	14,3	»	20,6	14,8	Couvert ; pluie.........	S. tr.-fort
22	744,03	15,5	»	746,66	18,3	»	748,91	20,3	»	751,44	19,1	»	753,96	16,3	»	756,13	15,2	»	20,5	13,6	Couv.; qq. éclaircies....	N.N.O. fort
23	759,85	14,1	»	760,67	16,5	»	760,73	18,8	»	761,30	17,3	»	762,16	12,7	»	762,33	11,4	»	19,0	12,8	Nuageux......	N.N.O as.fo
24	761,96	17,3	»	761,17	20,1	»	760,27	20,5	»	760,33	19,3	»	760,83	14,3	»	761,07	12,2	»	21,3	10,0	Très-nuageux ; vapeurs.	O. faible.
25	760,82	19,6	»	759,53	21,7	»	758,88	22,9	»	758,07	19,7	»	758,01	18,0	»	757,09	16,2	»	23,3	10,4	Nuageux..	S.O faible.
26	756.46	18,8	»	756,92	20,0	»	757,14	20,5	»	757,71	17,7	»	758,66	15,0	»	758,23	12,4	»	21,0	15,6	Couvert ; éclaircies... .	O.N.O as. fo
27	757,03	17,5	»	757,19	20,4	»	755,64	20,3	»	755,43	19,8	»	755,97	17,7	»	755,55	18,5	»	21,8	11,1	Très-nuageux	O. faible.
28	756,52	18,4	»	756,30	21,3	»	755,78	22,2	»	755,86	21,2	»	756,21	19,4	»	756,32	19,2	»	22,6	15,3	Très-nuageux..........	O. ass. fort
29	758,23	20,9	»	758,73	22,0	»	759,06	22,3	»	760,10	20,3	»	761,65	16,5	»	762,04	14,2	»	22,8	17,0	Nuag ; cirrus et cum ..	O fort
30	762,65	17,1	»	762,13	19,5	»	760,88	20,7	»	759,68	19,3	»	759,32	16,5	»	758,55	13,3	»	22,0	13,4	Nuages; br. à l'horizon.	S.O. tr.-fa
31	757,05	20,7	»	756,19	22,1	»	754,85	23,1	»	754,22	22,5	»	754,54	19,7	»	755,04	16,9	»	23,3	10,4	Beau ; quelq. cirrus....	E S E. t.-fa

(1) Observation faite à 4 heures. (2) Observation faite à 9 h. 30^{m}. (3) Observation faite à 9 h. 30^{m}.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 56^{mm},11 ; terrasse, 53^{mm},53.

NOTA. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre était mouillé par la pluie.

RECHERCHES SUR LA FORMATION DE L'ÉTHER;

PAR M. ALVARO REYNOSO.

INTRODUCTION.

En étudiant les éthers en général, et l'éther hydrique en particulier, on trouve mêlés à leur histoire les noms de presque tous les chimistes qui se sont occupés de chimie organique : les uns ont découvert de nouvelles combinaisons, d'autres de nouveaux modes de préparation ; plusieurs ont proposé des théories pour expliquer les faits acquis à la science et pour guider l'expérimentateur dans la voie qu'il doit suivre dans ses recherches ; l'étude des éthers laisse donc bien peu de chose à faire aux chimistes de nos jours. En continuant de suivre la voie ouverte par nos devanciers, on peut espérer seulement perfectionner les détails des faits déjà connus ou trouver des réactions prévues par les plus simples analogies. Pour pousser plus loin cette étude et arriver à des résultats qui puissent compléter et agrandir la série des faits connus, nécessaires pour formuler une théorie générale de tous les phénomènes de l'éthérification, il faut opérer dans des circonstances différentes de celles où se sont placés, jusqu'ici, presque tous les chimistes.

Au lieu de faire réagir les corps à la pression atmosphérique, il faut que l'action ait lieu dans des vases clos, à des pressions plus ou moins considérables. De cette manière, on réussit à mettre à profit une des principales conditions de ces réactions, le temps ; et de plus la composition des corps qui doivent réagir ne peut s'altérer par la volatilisation, car rien ne s'y dégage. Toutes les expériences qui vont suivre ont été faites dans ces conditions ; dès lors, il convient de donner dès à présent quelques détails sur la manière de procéder, ce qui m'évitera de revenir sur des points qui s'appliquent à toutes mes expériences.

Les corps réagissants étaient placés dans des tubes de verre fermés par un bout; après leur introduction, on les scellait à la lampe. Pour me garantir contre les suites des explosions qui ont lieu si souvent, je plaçais ces tubes dans des canons de fusil, fermés au marteau, par leur partie inférieure, ouverts à leur partie supérieure, et pouvant à volonté se fermer au moyen d'un capuchon à vis. Ces canons de fusil étaient placés dans un bain d'huile, et l'on surveillait l'action de la chaleur de manière à atteindre et à maintenir le degré voulu.

Les canons de fusil, outre la sûreté qu'ils donnent à l'opérateur, sont utiles par plusieurs autres motifs. L'explosion des tubes qu'ils renferment ne détermine point celle des autres tubes, et l'huile n'est pas toujours projetée par suite de cet accident.

Cependant ils offrent les inconvénients suivants : 1° on ne peut expérimenter à la fois et dans le même bain que sur un petit nombre de tubes, car le bain ne peut admettre qu'un nombre restreint de canons de fusil; 2° les tubes contenus dans le canon de fusil n'atteignent pas immédiatement la température du bain; 3° quand on place plusieurs canons dans un bain, même quand on prolonge suffisamment l'action, tous les tubes n'ont pas été maintenus, malgré cela, pendant le même temps, à la même température; car là où l'on devrait obtenir les mêmes résultats, on n'arrive pas à ce but.

Pour éviter tous ces inconvénients, c'est-à-dire pour chauffer un grand nombre de tubes à la fois, pendant le même temps et à la même température; pour faire disparaître les causes d'erreur et arriver ainsi à des résultats comparables et concordants, dans les cas où cette précision était nécessaire, je ne me suis pas servi de canons de fusil; les tubes qui étaient soumis à l'action de la chaleur se trouvaient en contact immédiat avec l'huile.

Si cette dernière méthode présente des avantages, elle

offre d'un autre côté des inconvénients dont il faut tenir compte. Ainsi, l'explosion d'un des tubes entraîne celle de presque tous les autres, l'huile est projetée à de grandes distances, le vase est lancé au loin, etc. Pour me mettre à l'abri de tous ces dangers, j'ai fait construire un appareil très-simple, et avec lequel je puis garantir complétement l'opérateur.

Cet appareil, qui repose sur une table, est une espèce de cage, ouverte par derrière, surmontée d'un toit en tôle sous forme de pyramide quadrangulaire, pourvu d'un tuyau de cheminée, replié à angle droit et dirigé vers la partie opposée à l'opérateur. Le côté antérieur de la cage présente, 1° sur le milieu et dans la même direction que la partie supérieure du bain d'huile, une glace très-épaisse qui sert à surveiller le thermomètre; 2° à la hauteur du foyer du fourneau, une ouverture de la même forme que le foyer, et qui sert à retirer ou ajouter du feu; 3° tout à fait en bas, une autre ouverture pour retirer les cendres. Sur un des côtés latéraux de la cage, se trouve fixée une tige à coulisse terminée par une pince pouvant se fermer à vis, et destinée à maintenir dans une position verticale et toujours plongé à la même hauteur le thermomètre qui indique la température du bain. Sur le même côté latéral, ou sur l'autre côté parallèle et très-près de la paroi antérieure, se trouve une fente longitudinale destinée à introduire un fil de fer ou une baguette en bois terminée par un tampon de linge, qui sert à nettoyer la glace dans le cas où elle viendrait à se salir pendant le cours de l'expérience.

Sur la table se trouve une plaque de tôle très-épaisse, destinée à supporter le fourneau et à éviter que le bois ne se brûle. La feuille de tôle se trouve séparée du bois par des traverses en fer, afin d'éviter le contact immédiat de la tôle chaude avec le bois. Si au lieu d'employer un bain d'huile on fait usage d'un bain-marie, une ouverture placée sur un des côtés latéraux de la cage permet de faire arriver jusqu'à

la marmite un tube en fer-blanc, terminé par un entonnoir, par lequel on verse l'eau chaude nécessaire pour remplacer celle qui s'évapore.

Pour séparer les tubes les uns des autres et prévenir autant que possible leur rupture occasionnée par l'explosion d'un d'entre eux, ceux-ci étaient placés dans des tubes de tôle, ouverts par le haut, imparfaitement fermés par le bas, et percés d'un grand nombre de trous sur toute leur surface, pour permettre l'introduction de l'huile qui doit baigner les tubes de verre. Afin d'éviter toute confusion, chaque tube portait un numéro percé à jour dans la tôle même.

Je me suis servi de cet appareil dans mes expériences relatives à l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, aux températures de 120, 150 et 170 degrés. Les expériences dans lesquelles il fallait atteindre 200 degrés, ainsi que toutes celles faites à des températures plus élevées, l'ont été dans des canons de fusil.

Je crois que cet appareil garantit complétement l'opérateur, car il a résisté à une explosion que je considère comme la plus forte que l'on puisse avoir.

Il me reste encore à faire quelques remarques qui s'appliquent à toutes mes expériences. Je crois que si l'on voulait étudier d'une manière très-attentive les réactions qui m'ont occupé, on arriverait souvent à constater qu'elles peuvent avoir lieu à des températures plus basses et après une durée de temps plus courte que celle que j'indique. Quand on désire seulement obtenir les résultats sans préciser d'une manière très-exacte les conditions, élever un peu plus la température et la maintenir pendant plus longtemps ne présente en général d'inconvénients que pour l'opérateur. Si j'avais été obligé de faire une étude aussi minutieuse de chacune de ces réactions, mon travail aurait duré un temps incalculable. Quand les corps ne sont capables de se détruire par la chaleur que dans certaines conditions, il n'y a pas d'inconvénients à élever un peu plus la température, pourvu

que l'on n'atteigne pas le degré de décomposition. D'un autre côté, ces réactions étant en général aidées par l'élévation de température et par la durée de l'action, il est évident qu'exagérer ces conditions, loin de nuire, ne fera qu'augmenter, peut-être inutilement, les chances de succès.

L'action de la chaleur a été prolongée dans mes expériences plus de temps que je ne l'indique, car je n'ai tenu compte que du temps où la température a été maintenue à un degré constant, et j'ai négligé tout le temps que le bain mettait à reprendre la température ambiante pendant lequel les tubes restaient cependant dans le bain d'huile.

Dans le cours de ce Mémoire, on s'apercevra du soin que j'ai mis à séparer les expériences des théories qui m'ont guidé pour les entreprendre et des explications qu'on peut en donner.

Les différentes théories émises sur les phénomènes de l'éthérification, ne représentent en général qu'un côté de la question, car le nombre de faits connus ne permettait pas de formuler une théorie s'appliquant à tous et rendant compte de tous les phénomènes. De plus, quelques chimistes ont présenté des observations qu'ils croyaient très-justes, pour appuyer leurs idées, et qui cependant, si on les examine d'une manière plus approfondie, non-seulement sont inexactes, mais encore n'ont pas la valeur que leurs auteurs veulent leur donner. Je crois donc qu'il est prématuré de formuler une théorie de l'éthérification tant que le nombre de faits ne sera pas plus considérable. Jusque-là il faudra se contenter, pour arriver à des résultats nouveaux, de la méthode que j'ai suivie, c'est-à-dire partir de considérations exprimant quelques-uns des points dont il faut tenir compte, et se laisser guider par les analogies. Aussi ai-je eu grand soin de placer en tête de mes expériences les raisons qui m'ont déterminé à les entreprendre.

Je me suis abstenu, pour le moment, de toute discussion

de théories, parce qu'il eût fallu trouver encore, pour que ce débat fût profitable et présentât quelque intérêt, beaucoup de faits qui doivent figurer en première ligne comme éléments indispensables de cet examen. J'espère plus tard revenir sur ce sujet.

Les faits contenus dans ce Mémoire seront présentés dans deux parties : dans la première, je m'occuperai de l'action des chlorures, bromures et iodures sur l'alcool; je traiterai dans la seconde de l'action des sulfates. Dans la première partie, j'examine successivement l'action des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, du bromure et de l'iodure d'éthyle, l'action des oxydes (eau et oxyde de mercure) sur les éthers bromhydrique et iodhydrique; enfin l'action des chlorures, bromures et iodures métalliques sur l'alcool.

Dans la seconde partie, j'examine l'action de l'acide sulfurique plus ou moins étendu et celle des sulfates métalliques sur l'alcool.

PREMIÈRE PARTIE.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool.

Avant d'exposer les expériences que j'ai entreprises pour étudier l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool, qu'il me soit permis d'indiquer les vues qui m'ont dirigé, et de donner par là une idée des théories qu'on peut avancer pour se rendre compte de cette réaction.

Tout ce que je dirai à ce sujet, d'ailleurs, s'appliquera naturellement aux réactions semblables obtenues avec les acides iodhydrique et bromhydrique.

Si dans l'étude de la chimie on ne veut pas détruire les analogies les plus frappantes, si nos investigations doivent toujours tendre à réunir, à grouper les corps, si l'on veut toujours conserver ou obtenir un certain parallélisme entre les réactions de ceux qui appartiennent à la même famille, il faut chercher les circonstances différentes où ces corps

peuvent entrer en conflit pour donner lieu à des réactions comparables et produire ainsi des composés analogues ou les mêmes combinaisons accompagnées de produits divers.

Quelques années à peine nous séparent du temps où il eût été nécessaire d'accumuler ici les nombreuses preuves qui font considérer l'hydrogène comme un métal; aujourd'hui, grâce aux travaux et à l'enseignement de M. Dumas, ce travail serait oiseux, car les esprits même les moins novateurs acceptent sans difficulté cette pensée, l'une des plus fécondes en applications.

Si l'hydrogène est un métal, toutes les réactions obtenues par un composé hydrogéné où ce métal joue le rôle principal, doivent aussi avoir lieu avec plus ou moins de complications lorsqu'on fait intervenir un composé métallique proprement dit. Et *vice versâ,* on doit s'attendre à produire avec un composé hydrogéné, toute réaction ayant lieu avec une combinaison métallique.

On savait que quelques chlorures métalliques pouvaient dans des circonstances données, éthérifier l'alcool, et l'on verra plus loin comment j'ai généralisé cette réaction en l'appliquant à tous les chlorures. On devait donc obtenir de l'éther par la réaction de l'acide chlorhydrique ou chlorure d'un métal gazeux sur l'alcool. Telle est la conclusion qui découlait naturellement des analogies les plus rapprochées, au point de vue de la probabilité du fait; quant à l'explication du mode d'action de l'acide chlorhydrique, il était facile de prévoir, soit dans la *théorie du contact*, soit dans la théorie que nous appellerons d'une manière générale, *par réaction chimique*, que l'acide chlorhydrique devait en tout se comporter comme les chlorures métalliques. On sait en effet que l'acide chlorhydrique, à l'instar des chlorures et des acides éthérifiants en général, exerce une action modificatrice sur l'essence de térébenthine (1);

---

(1) *Voyez* Deville, Étude sur l'essence de térébenthine (*Annales de Chi-*

or, si ces chlorures et acides peuvent aussi modifier moléculairement l'alcool, pour le rendre apte à produire de l'éther, l'acide chlorhydrique devait à son tour donner lieu au même phénomène.

La théorie *par réaction chimique*, sur laquelle je reviens plus bas, veut que l'éther soit toujours le résultat de la réaction qui s'opère entre un éther neutre ou acide et l'alcool, ou bien le produit de l'action des oxydes sur l'éther neutre. Or, si les chlorures métalliques peuvent donner naissance à de l'éther chlorhydrique réagissant ensuite sur l'alcool, il était évident que l'acide chlorhydrique lui-même devait se trouver dans de meilleures conditions pour fournir le corps éthérifiant.

Il était certain, d'un autre côté, que l'éther chlorhydrique devait prendre naissance par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool. Cet éther viendrait-il augmenter, diminuer ou entraver la formation de l'éther hydrique? Dès le commencement j'ai toujours pensé que cette production d'éther chlorhydrique, loin d'empêcher la formation de l'éther hydrique, viendrait la déterminer ou tout au moins pourrait contribuer en partie à sa génération, s'il n'en était pas une des conditions indispensables. En effet, quelle que soit la théorie que l'on adopte pour expliquer la formation de l'éther, quand un chlorure métallique réagit sur l'alcool, il est certain que cette théorie sera la même pour tous les chlorures, et alors elle s'appliquerait aussi à l'éther chlorhydrique, qui n'est qu'un chlorure à métal composé.

Enfin une autre raison me faisait prévoir la formation de l'éther ordinaire dans ces circonstances. Aujourd'hui l'ensemble des faits connus porte à admettre une certaine tendance des éthers, des chloroïdes, à réagir sur l'eau, ou sur

---

mie et de Physique, 2e série, tome LXXV, page 37). — BERTHELOT, Action exercée par les acides et par les chlorures alcalins et terreux sur l'essence de térébenthine, etc (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, page 38).

les produits qui en dérivent directement par le remplacement d'une partie ou de la totalité de l'hydrogène, par un métal proprement dit ou par un groupe composé, jouant le même rôle que l'hydrogène, pour donner naissance à de l'éther hydrique.

Pour rendre plus facile à saisir l'ensemble de ces phénomènes, je me servirai des formules unitaires de M. Gerhardt, qui les font mieux apprécier.

$$2\,C^2H^5I + \begin{Bmatrix} H \\ H \end{Bmatrix} O = \begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{Bmatrix} O + 2IH;$$

$$2\,C^2H^5I + \begin{Bmatrix} Ag \\ Ag \end{Bmatrix} O = \begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{Bmatrix} O + 2IAg;$$

$$2\,C^2H^5I + \begin{Bmatrix} Hg \\ Hg \end{Bmatrix} O = \begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{Bmatrix} O + 2IHg;$$

$$2\,C^2H^5I + \begin{Bmatrix} H \\ K \end{Bmatrix} O = \begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{Bmatrix} O + IH + IK;$$

$$:\,C^2H^5I + \begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ K \end{Bmatrix} O = \begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{Bmatrix} O + IK;$$

$$2\,C^2H^5Br + \begin{Bmatrix} H \\ H \end{Bmatrix} O = \begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{Bmatrix} O + 2BrH;$$

$$2\,C^2H^5Br + \begin{Bmatrix} Hg \\ Hg \end{Bmatrix} O = \begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{Bmatrix} O + 2BrHg;$$

$$2\,C^2H^5Br + \begin{Bmatrix} H \\ K \end{Bmatrix} O = \begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{Bmatrix} O + BrK + BrH;$$

$$C^2H^5Br + \begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ K \end{Bmatrix} O = \begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{Bmatrix} O + BrK;$$

$$C^2H^5Cl + \begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ K \end{Bmatrix} O = \begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{Bmatrix} O + ClK.$$

Si donc, dans cette circonstance, il se formait de l'éther chlorhydrique, celui-ci allait réagir sur l'alcool d'une manière continue, et après chaque action il renaîtrait par la réaction de l'acide chlorhydrique mis en liberté, sur l'alcool en excès ; en un mot, on obtiendrait une réaction continue se renouvelant indéfiniment et semblable à celle que M. Balard

obtint en faisant réagir l'éther chlorhydrique sur l'alcool, en présence de la potasse. Seulement, dans ce dernier cas, le corps éthérifiant était engagé dans une nouvelle combinaison indifférente à ce phénomène, au fur et à mesure qu'il était mis en liberté, de manière que l'action restait nécessairement bornée, et la quantité d'éther hydrique obtenue était déterminée par la proportion d'éther chlorhydrique, tandis que dans le cas que nous allons examiner elle n'a d'autres limites que la quantité d'alcool soumise à l'expérience.

Une autre manière d'expliquer la formation de l'éther hydrique quand l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool a lieu en présence de l'eau, consisterait, en partant de la formation du chlorure éthylique, à admettre que celui-ci n'agit pas sur l'alcool, mais qu'il est décomposé par l'eau à mesure qu'il se forme. Il est évident qu'on doit prendre en considération l'action de l'eau sur l'éther chlorhydrique, car ce phénomène accompagne les autres qui ont lieu dans cette expérience; mais je crois que faire dépendre, exclusivement, de ce fait la formation de l'éther hydrique serait s'exagérer outre mesure une réaction qui certes n'est pas la principale, et que de plus on ne pourrait plus invoquer quand on fait réagir une petite quantité d'acide gazeux sur de l'alcool absolu.

Avant 1807, tous les chimistes, à l'exception de Baumé, étaient d'accord pour affirmer que de quelque manière qu'on fît agir l'acide chlorhydrique sur l'alcool, il ne se formait pas d'éther chlorhydrique et que ces deux corps ne faisaient que se mêler. Baumé seulement croyait, et il l'avait prouvé par l'expérience, que de l'action de ces corps il pouvait résulter de l'éther chlorhydrique. En 1807, M. Thenard (1) publia un Mémoire où ce sujet se trouve examiné dans ses

(1) *Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil*, tome I, page 135.

moindres détails, et dont les résultats sont ceux qu'ont obtenus depuis tous les chimistes qui ont examiné de nouveau ce point de l'histoire des éthers. Les faits que j'ai trouvés ne viennent modifier en rien les résultats obtenus par M. Thenard, puisque j'opère dans des conditions de tout point différentes; mais ils complètent l'étude de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool.

Comme l'a démontré M. Thenard, quand sous la pression ordinaire on distille un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, on n'obtient que du chlorure éthylique; peut-être aussi, si l'on opérait sur de très-grandes quantités, arriverait-on à constater la formation d'une petite quantité d'éther hydrique.

Si l'on mélange un *excès d'acide chlorhydrique* avec de l'alcool, en renfermant le mélange dans un tube scellé à la lampe et le maintenant à 100 degrés pendant quelque temps, on arrive au même résultat que lorsqu'on fait agir les deux corps sous la pression ordinaire.

Mais si on mêle de l'acide chlorhydrique en dissolution aqueuse avec *un grand excès d'alcool absolu ou aqueux*, en soumettant le mélange pendant sept à huit heures à la température de 240 degrés, dans un tube scellé à la lampe, on trouve, après le refroidissement complet de l'appareil, le liquide du tube partagé en deux couches bien tranchées. La couche supérieure contient de l'éther ordinaire mêlé à de l'éther chlorhydrique; l'inférieure se compose d'eau, d'acide chlorhydrique, d'une petite quantité d'éther hydrique et chlorhydrique. La quantité d'éther hydrique obtenue est en raison directe de la proportion d'alcool employé, et inverse de celle de l'acide chlorhydrique. Aussi, comme je l'ai déjà dit, lorsqu'au lieu d'employer un excès d'alcool on fait intervenir un excès d'acide chlorhydrique, on n'obtient que de l'éther chlorhydrique. En prolongeant suffisamment l'action, on arrive à obtenir l'éthérification complète d'une grande quantité d'alcool par une quantité très-petite d'acide

chlorhydrique, et alors l'éther hydrique se trouve mêlé à une quantité très-peu considérable d'éther chlorhydrique. Je crois même qu'en employant de très-petites quantités d'acide chlorhydrique convenablement étendu d'eau, le poids d'éther chlorhydrique, s'il s'en était formé encore ou s'il en était resté, ne serait point proportionnel à la quantité de ce même corps, qu'on trouve lorsqu'on a fait intervenir une quantité plus considérable d'acide chlorhydrique pour la même quantité d'eau et d'alcool. En effet, l'éther chlorhydrique, de même que les éthers iodhydrique et bromhydrique, doit être décomposé par l'eau en excès; par conséquent, moins il y en aura pour la même quantité d'eau, plus la décomposition sera complète.

La température de 240 degrés n'est point nécessaire pour obtenir la production d'éther hydrique; de plus basses températures suffisent, et si j'ai commencé par indiquer celle-là, c'est parce que c'est celle que j'ai employée pour la première fois, et que, de plus, je crois important de montrer que même à cette température élevée il n'y a pas de production de gaz. J'ai successivement obtenu les mêmes résultats à 200, 180, 160 et enfin à 100 degrés. Dans ce dernier cas, l'action est plus lente et elle exige pour s'accomplir beaucoup plus de temps qu'aux autres températures, surtout quand on emploie une très-petite quantité d'acide chlorhydrique et qu'on désire obtenir une notable proportion d'éther hydrique.

L'éther que l'on obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool se trouve mêlé, ai-je dit, à une quantité plus ou moins grande d'éther chlorhydrique. Pour l'en débarrasser, il suffit de distiller l'éther dans une cornue et de refroidir le récipient seulement avec de l'eau. Dès la première impression de chaleur l'éther chlorhydrique commence à se dégager, et il s'échappe par le tube du récipient; lorsque la plus grande partie s'en est dégagée, l'éther hydrique distille, et il se condense dans le récipient. Les premières portions

condensées contiennent encore un peu d'éther chlorhydrique. Si l'on voulait recueillir l'éther chlorhydrique, on n'aurait qu'à faire communiquer le premier récipient où se condense l'éther hydrique avec un second entouré de glace, où l'éther chlorhydrique pourrait alors affecter l'état liquide.

Action de l'acide bromhydrique sur l'alcool.

L'acide bromhydrique distillé avec de l'alcool, sous la pression ordinaire, ne donne naissance qu'à du bromure d'éthyle. Quand, au contraire, on opère sous une haute pression, on obtient, outre le bromure d'éthyle, de l'éther hydrique.

De l'acide bromhydrique en dissolution aqueuse fut mis avec un excès d'alcool dans un tube scellé à la lampe, et le mélange resta maintenu à 200 degrés pendant dix heures. Après ce temps, le liquide se présentait divisé en deux couches : l'une, supérieure, contenait de l'eau, de l'acide bromhydrique, des traces de bromure éthylique et surtout, comme produit dominant, de l'éther hydrique.

L'expérience qui précède a été faite avec de l'acide bromhydrique préparé par les moyens ordinaires. J'ai exécuté une autre expérience en me servant d'une dissolution aqueuse très-étendue d'acide bromhydrique, qui formait le résidu aqueux de l'action de $1^{gr},435$ de bromure d'éthyle sur l'alcool (*voy*. page 407). La quantité d'acide bromhydrique contenue dans cette eau ne représentait pas toute la proportion qu'indiquait le calcul pour le cas où tout le brome du bromure d'éthyle aurait été employé à fournir cet acide. En effet, dans l'action du bromure d'éthyle sur l'alcool une partie de ce corps reste intacte, tandis qu'une autre donne naissance à de l'acide bromhydrique. Le résidu aqueux de cette réaction fut mélangé avec un excès d'alcool, et le mélange fut maintenu pendant douze heures à 200 degrés. Douze heures après, en retirant le tube, j'ai vu qu'il n'y avait pas

des couches séparées, le liquide se présentant sous la forme d'une masse homogène. Ceci m'indiquait que tout l'alcool n'avait pas été transformé en éther. J'ai maintenu de nouveau ce tube à l'action d'une température de 200 degrés pendant dix heures. Au bout de ce temps, le liquide se présentait divisé en deux couches. La supérieure contenait de l'éther ordinaire, de l'eau, de l'acide bromhydrique et des traces de bromure éthylique dont on ne pouvait constater la présence qu'en faisant brûler l'éther, et ajoutant du nitrate d'argent au produit de la combustion; par l'eau, le bromure éthylique ne peut pas être décelé. La couche inférieure contenait les mêmes composés que la supérieure, mais en proportions différentes. J'ai obtenu dans cette expérience $5^{gr},745$ d'éther hydrique parfaitement pur, qui, étant ajoutés aux $3^{gr},604$ obtenus par l'action du bromure éthylique sur l'alcool, font en somme $9^{gr},349$ d'éther hydrique que j'ai eus, en partant de $1^{gr},435$ de bromure éthylique.

Action de l'acide iodhydrique sur l'alcool.

Il résulte des expériences de Gay-Lussac que, lorsque sous la pression ordinaire on vient à distiller dans une cornue un mélange d'alcool et d'acide iodhydrique, on n'obtient que de l'iodure éthylique, quelles que soient les proportions des corps placés en présence. Les choses ne se passent plus de même lorsque, sous une pression élevée, on fait réagir de l'acide iodhydrique en petite quantité sur un excès d'alcool. Alors il se forme, conjointement avec l'iodure d'éthyle, une certaine proportion d'éther ordinaire, proportion qui est naturellement en rapport direct avec la quantité d'alcool ajoutée en excès.

De l'acide iodhydrique en dissolution aqueuse fut mis avec un excès d'alcool absolu dans un tube scellé à la lampe, et le mélange fut maintenu pendant dix heures à la température de 200 degrés. Après ce laps de temps, lorsque le

bain d'huile eut repris la température ambiante, on retira le tube. Le liquide se présentait divisé en deux couches : l'une, supérieure, très-considérable; l'autre, inférieure, bien moins importante. A l'ouverture du tube il n'y a pas eu le moindre dégagement de gaz. La couche supérieure contenait de l'éther ordinaire, de l'éther iodhydrique, qu'on pouvait facilement constater au moyen de l'eau dans les portions les moins volatiles de l'éther, de l'eau et de l'acide iodhydrique. La couche inférieure était composée d'acide iodhydrique, d'eau et de traces d'éther ordinaire.

Cette couche inférieure et l'eau contenue dans la couche supérieure furent mises de nouveau avec de l'alcool dans un tube scellé à la lampe, et maintenues pendant dix heures à 200 degrés. Au bout de ce temps, tout l'alcool se trouva éthérifié, et le liquide se présentait divisé en deux couches fort distinctes. L'une, supérieure, contenait de l'acide iodhydrique, de l'eau, de l'éther ordinaire et des traces d'éther iodhydrique qu'on ne pouvait plus trouver en faisant l'essai par l'eau dans un tube fermé par un bout, mais qu'on peut constater en brûlant un peu d'éther et ajoutant du nitrate d'argent, qui donne lieu à un précipité d'iodure d'argent. La couche inférieure contenait de l'acide iodhydrique, de l'eau et des traces d'éther ordinaire. J'ai obtenu dans cette expérience $4^{gr},37$ d'éther pur, après avoir sacrifié 2 grammes environ pour arriver à le purifier.

Voulant me rendre à peu près compte de la quantité d'acide iodhydrique qui intervient dans cette expérience, j'ai recueilli avec beaucoup de soin la couche inférieure, et j'ai ajouté à cette eau, l'eau provenant de la couche supérieure qui était restée dans la cornue après la distillation de l'éther. Le volume du liquide était de 13 centimètres cubes. Précipité par du nitrate d'argent, il donna $0^{gr},882$ d'iodure d'argent, qui représentent $0^{gr},4749$ d'iode, pouvant donner $0^{gr},4786$ d'acide iodhydrique. D'après ces résultats, 100 d'eau, contenant 3,68 d'acide iodhydrique, suffiraient pour

éthérifier complétement l'alcool, sans que de l'iodure d'éthyle s'y produisît en grande quantité. Je ne prétends pas donner ces nombres comme des données précises, ils ne sont qu'approximatifs; mais ils suffisent pour fournir une idée du phénomène.

En traitant de l'action de l'iodure d'éthyle sur l'alcool, je reviendrai sur la réaction qu'exerce l'acide iodhydrique sur l'alcool.

Action des acides iodhydrique et bromhydrique sur l'éther hydrique.

Si l'on examine attentivement plusieurs des faits que nous étudions dans ce Mémoire, on sera convaincu de la généralité, plus grande qu'on ne le croit, d'un ordre de phénomènes que notre système d'équations chimiques rend, jusqu'à un certain point, contradictoire au premier abord. Ainsi l'acide iodhydrique, dissous dans l'eau, produit de l'éther hydrique en agissant sur l'alcool, et ce corps est accompagné d'une certaine proportion d'iodure éthylique et d'acide, qui reste libre. D'un autre côté, l'iodure éthylique est décomposé par l'eau; et enfin, l'éther hydrique lui-même, avec de l'acide iodhydrique, produit de l'iodure éthylique.

Cette contradiction, manifeste par l'inspection des formules, se retrouverait si l'on examinait à fond nombre de réactions qu'on est habitué à regarder comme s'opérant entre équivalents égaux des corps mis en présence. Le résultat des réactions chimiques est un état d'équilibre dans lequel les molécules de chacun des composés mis en présence jouent un rôle digne d'être pris en considération. Comme ces molécules étaient déjà dans un équilibre stable, dans chacun d'eux, elles opposent une certaine résistance à se constituer dans un nouvel état; par là, on comprend que l'action qui les porte vers un équilibre nouveau puisse être accrue par la quantité, la masse du corps qui vient

rompre l'état permanent. On comprend, de plus, que cette action ne puisse s'opérer que jusqu'à une certaine limite; en un mot, qu'elle ne soit pas complète, et qu'il reste toujours, peut-être comme condition du nouvel arrangement des molécules, des traces du corps qui subit la décomposition opérée par une masse très-considérable.

L'éther hydrique, mélangé avec un excès d'acide bromhydrique ou iodhydrique dissous dans l'eau, produit, après avoir été maintenu à 200 degrés pendant neuf heures, de l'éther bromhydrique ou iodhydrique, qui reste mêlé à une partie de l'éther hydrique qui échappe à l'action des acides, et ce mélange forme la couche supérieure du liquide contenu dans le tube. La couche inférieure contient de l'eau, de l'acide bromhydrique ou iodhydrique et de l'éther ordinaire.

Préparation de l'éther bromhydrique éthylique.

Pour préparer l'éther bromhydrique qui m'a servi dans mes expériences, j'ai employé un procédé qui, dans le fond, n'est que celui de Sérullas, mais modifié de manière à simplifier l'opération et à augmenter la quantité d'éther obtenue. Je vais le décrire avec détails, car je crois que les personnes qui pourront avoir besoin de cet éther en tireront de grands avantages.

La réaction qui a lieu lorsqu'on met en contact le brome avec l'alcool en présence du phosphore, est la même qui se produit lorsqu'on emploie l'iode; seulement, dans le premier cas, elle est bien plus nette, car il ne se forme pas de phosphore rouge,

$$6\,C^4H^6O^2 + 5\,Br + Ph = 5\,C^4H^5Br + Ph\,O^8\,C^4H^7 + 4\,HO.$$

D'après cette équation, il faudrait employer 276 parties d'alcool absolu, 400 de brome et 32 de phosphore. J'ai toujours opéré avec un léger excès d'alcool absolu, et, au lieu de prendre seulement 276, j'emploie 320.

On introduit tout l'alcool dans un grand vase à précipi-

ter, à fond plat, et on y ajoute un peu de brome; on agite le mélange, et on le laisse refroidir. On ajoute alors quelques morceaux de phosphore. Aussitôt qu'ils tombent dans le vase, ils fondent par la chaleur que produit l'action du brome. Pour mieux refroidir le mélange, il faut introduire le vase à précipiter dans un seau rempli d'eau, dans laquelle on ajoute 2 ou 3 livres de glace si l'on opère pendant l'été. On retire le vase du seau quand on croit le mélange convenablement refroidi, et l'on ajoute de nouveau le brome par très-petites portions. Il faut toujours qu'il y ait dans le vase un excès de phosphore, car alors, à mesure qu'on introduit le brome, il disparaît; tandis que, si l'on faisait le contraire, le brome existant en grande quantité réagirait trop vivement sur le phosphore, et celui-ci fondu viendrait à la surface et pourrait s'enflammer.

Quand tout le brome a été ajouté, on laisse refroidir le mélange, on l'introduit dans un flacon bouché à l'émeri, on y ajoute un morceau de phosphore, et l'on agite vivement jusqu'à ce que le mélange ait perdu tout à fait sa couleur rougeâtre, ou du moins qu'elle soit très-notablement affaiblie.

Nous verrons dans la préparation de l'éther iodhydrique que, si l'on précipite par l'eau après avoir fait réagir le phosphore et l'iode en présence de l'alcool, avant d'opérer la distillation, on obtient la moitié seulement de l'éther iodhydrique qu'on pouvait retirer en distillant le mélange. Dans la préparation de l'éther bromhydrique, si l'on venait à ajouter de l'eau avant de distiller, tout resterait en dissolution, et l'on n'obtiendrait que des traces du composé qu'il s'agit de préparer. On introduit donc le liquide dans une cornue, et l'on distille doucement. On arrête la distillation lorsque le liquide dans la cornue devient noir, quand il commence à mousser et, en un mot, quand tout l'éther bromhydrique a passé; ce qu'on reconnaît par la température élevée du col de la cornue, qui indique le passage d'un

liquide bouillant à une température supérieure au point d'ébullition de l'éther bromhydrique (1). On précipite l'éther recueilli par l'eau, et on le lave avec de l'eau contenant un peu de potasse caustique. Après l'avoir séparé de l'eau de lavage, on le met dans un flacon contenant du chlorure de calcium fondu. On l'agite pendant quelques minutes, et on l'abandonne à lui-même pendant huit à dix heures. Au bout de ce temps, on procède à la rectification. En suivant cette méthode, on obtient presque tout l'éther bromhydrique qu'exige l'équation de sa formation.

Action du bioxyde de mercure sur le bromure éthylique.

Parties égales d'éther bromhydrique et de bioxyde de mercure sec furent placées dans un tube scellé à la lampe, et le mélange resta pendant quinze heures dans un bain-marie.

Après être resté pendant huit heures seulement à 100 degrés, une grande partie de l'oxyde de mercure avait déjà disparu; j'ai alors agité fortement le tube pour mêler l'oxyde recouvert par les bromures de mercure, et qui, sans cela, ne pourrait plus réagir que très-lentement sur le bromure éthylique. Quand le tube a été bien agité, la couleur jaune de l'oxyde apparaît uniformément, mais avec une nuance beaucoup plus claire. L'action n'est complète qu'après quinze heures.

Au bout de ce temps, tout l'oxyde de mercure avait disparu, et la substance solide apparaissait dans le tube sous la forme d'une poudre blanche. A l'ouverture du tube il n'y eut pas de dégagement de gaz. La partie liquide, séparée

---

(1) Le résidu qui resta dans la cornue, traité par du carbonate de baryte, m'a donné une belle quantité de phosphovinate de baryte, très-bien cristallisé.

de la matière solide, se trouva composée d'éther ordinaire, d'éther bromhydrique et d'éther acétique. Ces liquides contenaient en dissolution une matière solide, soluble dans l'éther, cristallisable, et qui, chauffée dans un tube, donna lieu à un sublimé de bromure mercurique, en noircissant en même temps, ce qui indiquait la présence d'un produit renfermant du carbone.

La partie solide fut bouillie, à deux ou trois reprises différentes, avec un excès d'eau, dans une capsule; on obtint ainsi une partie soluble dans l'eau, qui cristallisa ensuite par la concentration et le refroidissement des liqueurs. Il resta en même temps une partie complétement insoluble dans l'eau. Le corps qui cristallisa était du bibromure de mercure, et le composé insoluble était du protobromure.

Action de l'eau sur le bromure d'éthyle.

Dans les réactions, 1° des acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique; 2° des chlorure, bromure ou iodure d'éthyle sur l'alcool, il y a toujours à considérer non-seulement le phénomène en question, mais encore d'autres qui peuvent paraître accessoires et qui néanmoins doivent être pris en considération, si l'on veut se rendre compte et apprécier toutes les phases de la réaction principale. En effet, dans ces réactions entrent comme données du problème : 1° l'action des acides sur l'alcool; 2° l'action des chlorure, bromure et iodure d'éthyle, d'une part sur l'alcool, d'autre part sur l'eau; 3° l'action des acides libres sur l'éther hydrique. Ces réactions s'opérant successivement, et dans les mêmes circonstances, peuvent offrir de légères modifications; mais, malgré ces complications, on pourra trouver dans leurs allures quelque chose de la manière dont elles ont lieu, quand on les examine séparément, si toutefois on le peut, et que pour ainsi dire on fait l'analyse de chacune d'elles : tels sont les motifs qui m'ont

conduit à étudier l'action de l'eau sur les éthers bromhydrique et iodhydrique.

Quand on mêle de l'eau avec du bromure d'éthyle dans certaines proportions que nous examinerons plus loin, on obtient en quantités différentes, mais toujours comme résultat de l'action : 1° de l'éther hydrique; 2° du gaz oléfiant; 3° de l'acide bromhydrique ; 4° une petite quantité de bromure qui résiste à l'action de l'eau et qu'on peut constater en ajoutant du nitrate d'argent aux produits de la combustion de l'éther; 5° des huiles de vin.

Ces réactions ont lieu en maintenant pendant douze heures les divers mélanges à la température de 200 degrés.

				Rapport
1.	9gr,66	de bromure d'éthyle +	9gr,82 d'eau.	1 : 1,01
2.	8gr,68	» +	11gr,97	1 : 1,37
3.	8gr,23	» +	13gr,500	1 : 1,64

Dans ces trois tubes, la presque totalité du bromure d'éthyle avait échappé à la décomposition. Les quantités de bromure disparues étaient en rapport avec les proportions d'eau; c'était dans le tube n° 3, naturellement, qu'il restait le moins de bromure.

				Rapport.
4.	4gr,712	de bromure d'éthyle +	12gr,2 d'eau.	1 : 2,58
5.	6gr,355	» +	16gr,99	1 : 2,67
6.	6gr,400	» +	19gr,07	1 : 2,97

Dans ces trois tubes, le bromure éthylique qui occupait dans les trois premiers le fond du tube avait disparu. Le liquide n'était pas cependant homogène, il présentait une petite couche supérieure plus marquée dans le n° 5, moins dans le n° 4, et enfin elle disparaissait dans le n° 6, en laissant seulement apercevoir quelques gouttelettes.

En ouvrant ces tubes, on constate, comme je l'ai dit au commencement, la formation du gaz oléfiant, la production d'éther ordinaire, qui a une odeur d'huile de vin plus ou moins marquée, de l'acide bromhydrique et enfin

une trace de bromure éthylique, que l'on ne peut constater qu'en brûlant l'éther dans un tube et essayant les produits de la combustion par le nitrate d'argent.

J'ai observé les mêmes phénomènes en faisant l'expérience sur de très-petites quantités de bromure éthylique, $1^{gr},69$, $1^{gr},67$, $0^{gr},570$ et $0^{gr},617$ avec près de 15 grammes d'eau. Je crois que les meilleures conditions pour constater ces faits sont d'opérer sur un mélange de $6^{gr},355$ de bromure éthylique et de $16^{gr},99$ d'eau.

Action du bromure d'éthyle sur l'alcool.

On sait qu'à la température ordinaire l'éther bromhydrique et l'alcool ne font que se mêler intimement, de manière à produire un liquide homogène. Si l'on vient à élever la température, toujours sous la pression atmosphérique, ces deux corps peuvent être séparés l'un de l'autre, car leurs points d'ébullition diffèrent. Si, au lieu de soumettre ce mélange d'alcool et de bromure éthylique à l'action de la chaleur sous la pression ordinaire, on le renferme dans un tube scellé à la lampe et on lui fait subir l'action d'une température de 200 degrés, continuée pendant huit heures, alors ces deux corps réagissent l'un sur l'autre, et ils donnent comme résultat de leur double action : 1° de l'éther ordinaire, formé aux dépens de l'alcool, qui disparaît complétement; 2° de l'acide bromhydrique; 3° une petite quantité du bromure employé échappe à la décomposition, et on peut le constater à la fin de l'expérience en brûlant un peu d'éther et essayant les produits de cette combustion par le nitrate d'argent.

De très-petites quantités de bromure d'éthyle suffisent pour transformer en éther des proportions très-considérables d'alcool. De plus, une petite quantité de cet éther produit en moins de temps l'éthérification d'une proportion donnée d'alcool que ne le ferait dans le même intervalle l'iodure d'éthyle.

Voici les expériences que j'ai faites à ce sujet.

§ Ier. — 1gr,4 d'éther bromhydrique mélangé à un excès d'alcool furent chauffés à 200 degrés pendant huit heures. Au bout de ce temps le liquide se présentait divisé en deux couches, l'une supérieure très-considérable, l'autre inférieure qui l'était beaucoup moins. A l'ouverture du tube il n'y eut point de dégagement de gaz. La couche supérieure fut séparée de la couche inférieure, et par la distillation j'obtins 3gr,9 d'éther hydrique, ayant perdu presque 1 ½ gramme sacrifié pour avoir le produit pur. Cette dernière quantité fut mise dans un tube fermé par un bout, contenant de l'eau. L'éther vint surnager à la surface, et il y resta jusqu'à son évaporation complète sans donner aucun liquide plus pesant que l'eau. La présence du bromure éthylique aurait pu passer inaperçue si l'on s'en était tenu seulement à ce résultat. En brûlant un peu de l'éther hydrique, essayant par le nitrate d'argent les produits de la combustion, j'ai acquis la certitude qu'une partie du bromure éthylique avait échappé à la décomposition.

§ II. — 1gr,435 d'éther bromhydrique mêlés à un excès d'alcol l'éthérifient complétement après qu'on a maintenu le mélange à 200 degrés pendant huit heures. La masse se trouve, comme dans l'expérience précédente, divisée en deux couches. En distillant la couche supérieure, j'ai obtenu 3gr,604 d'éther hydrique sensiblement pur, ayant sacrifié plus de 1 ½ gramme. J'ai constaté qu'une partie du bromure éthylique avait échappé à la décomposition. C'est l'acide bromhydrique contenu dans la couche inférieure ajouté à celui qui existait dans la couche supérieure, qui m'a servi pour l'expérience dans laquelle j'ai fait agir l'acide bromhydrique étendu sur l'alcool.

§ III. — Enfin 0gr,617 d'éther bromhydrique furent mêlés à un excès d'alcool, et le mélange, maintenu à 200 degrés pendant huit heures, se présentait au bout de ce temps divisé en deux couches. La supérieure contenait de l'éther

ordinaire, de l'eau, de l'acide bromhydrique et des traces de bromure d'éthyle. L'inférieure était composée d'eau, tenant en dissolution de l'acide bromhydrique et un peu d'éther hydrique.

La même quantité d'éther iodhydrique, dans le même temps et à la même température, ne présente pas un pouvoir éthérifiant aussi énergique ; le mélange n'offre plus deux couches. Cette différence dans l'énergie de ces deux éthers peut être attribuée à deux causes : 1° à la volatilité plus grande du bromure éthylique. Si l'on soumet ces deux éthers à la même température, la tension de leurs vapeurs étant différente, il est possible qu'il en résulte une influence remarquable sur leur action sur l'alcool. L'action serait plus rapide dans le cas du bromure éthylique. 2.° Si l'on explique l'action du bromure et de l'iodure éthylique sur l'alcool, par une série de décompositions s'accomplissant entre les corps réagissants, il est clair que le but, c'est-à-dire l'éthérification complète de l'alcool, sera atteint d'autant plus vite que la série de décompositions aura lieu, non-seulement dans des intervalles plus rapprochés, ce qui tiendrait à l'énergie chimique du corps éthérifiant, mais encore que le résultat de la réaction sera plus considérable. L'équivalent du bromure d'éthyle (109) en réagissant sur un équivalent d'alcool (46) produit un équivalent d'éther hydrique (74). Un équivalent d'iodure d'éthyle (155) produit aussi 74 d'éther ordinaire. Or, si l'on prend des poids égaux de bromure et d'iodure d'éthyle, et qu'on les fasse réagir sur une même quantité d'alcool, chaque fois que le bromure jouera son rôle, il produira une quantité plus considérable d'éther hydrique que l'iodure éthylique.

Si l'on admet la force catalytique et que l'on considère les acides libres comme les corps catalysants, on pourra adopter un pouvoir catalysant plus grand dans l'acide bromhydrique.

Préparation de l'éther iodhydrique éthylique.

Tous les procédés proposés pour préparer l'éher iodhydrique présentent de graves inconvénients, ils sont d'une longue exécution, et le rendement n'est point proportionnel aux quantités de matière employées; partant ils sont doublement dispendieux. La méthode que je suis est d'une exécution prompte, facile, et la quantité d'éther obtenue est presque celle que la théorie indique.

L'équation de la réaction du mélange de phosphore et d'iode sur l'alcool est

$$6\,C^4H^6O^2 + 5I + Ph = 5\,C^4H^5I + PhO^8C^4H^7 + 4\,HO.$$

D'après cette équation les meilleures proportions seraient 276 d'alcool, 630 d'iode et 32 de phosphore. L'expérience m'a appris qu'il fallait cependant mettre un peu plus d'alcool, et, d'un autre côté, la quantité de phosphore qu'il faut employer pour déterminer la réaction est supérieure à celle qu'indique l'équation, car une partie du phosphore ajouté devient inactif en se transformant en phosphore rouge. Du reste, la quantité de phosphore rouge formée peut devenir presque inappréciable si l'on conduit lentement l'opération et si l'on a soin de refroidir le vase où se fait la préparation. Au contraire, plus on exécute la réaction d'une manière rapide, plus le mélange s'échauffe, plus s'accroît la quantité de phosphore rouge.

Si l'alcool n'est point rigoureusement absolu, je prends son titre, d'après les indications de l'alcoomètre de Gay-Lussac, et je calcule la quantité qu'il faut prendre pour avoir le poids exigé. Il convient d'employer de l'alcool marquant au moins 85 degrés. Les meilleures proportions sont: 290 d'alcool, 630 d'iode; on y ajoute le phosphore nécessaire sans se préoccuper de son poids. Voici la description complète de l'opération : on prend un vase à précipiter, à

fond rond, présentant une ouverture supérieure peu large. On y verse l'alcool, on ajoute un peu d'iode, on remue le vase pour faciliter la dissolution, et on ajoute un morceau de phosphore bien séché. On agite le vase et on le plonge entièrement dans un grand seau d'eau, dans lequel on met une livre de glace, si l'opération se fait en été. On continue ainsi successivement les additions fractionnées d'iode et de phosphore, en ayant bien soin de ne pas recommencer avant que le mélange se soit refroidi. Enfin, quand tout l'iode a été employé et qu'il n'en reste plus de libre dans le mélange, on voit se déposer au fond du vase une forte couche d'éther iodhydrique, surnageant le phosphore rouge; la couche supérieure est fortement colorée en brun. La couche d'éther iodhydrique qui se dépose à ce moment représente presque la moitié de l'éther qu'on obtiendra après la distillation; aussi *ne faut-il pas précipiter par l'eau.* On transvase le liquide dans une cornue tubulée, au moyen d'un entonnoir contenant un peu d'amiante, pour séparer le phosphore rouge. Alors on commence la distillation par un feu très-modéré, de manière à la conduire lentement. De temps à autre on recueille l'éther distillé, et on cesse l'opération quand le produit recueilli dans le récipient est coloré et qu'il ne précipite plus par l'eau. Du reste, on reconnaît ce moment à la chaleur communiquée au col du récipient, ce qui indique qu'un produit bouillant à une température plus élevée que l'éther iodhydrique commence à passer. On lave l'éther iodhydrique avec de l'eau contenant un peu de potasse caustique, et enfin, au moyen d'un entonnoir à robinet, on le sépare de l'eau qui surnage. L'éther ainsi recueilli est mis dans un flacon contenant du chlorure de calcium *fondu*, et on le laisse là pendant cinq à six heures. Si on a le soin d'agiter le flacon, au bout de dix minutes déjà toute l'eau qui donnait une apparence laiteuse à l'éther a été absorbée par le chlorure, et l'éther devient limpide.

Il faut autant que possible employer du chlorure de calcium parfaitement blanc, car autrement l'éther se colore fortement. L'éther après la digestion peut être considéré comme parfaitement pur; cependant on fera très-bien de le distiller de nouveau dans une cornue tubulée, munie d'un thermomètre. Si on emploie les proportions que je viens d'indiquer, si on conduit l'opération d'une manière régulière, alors on obtiendra presque les quantités théoriques correspondant au poids de l'iode employé. Cette préparation s'exécute en peu de temps, et une heure suffit pour obtenir 5 à 600 grammes d'éther iodhydrique.

Action de l'eau sur l'iodure d'éthyle.

Franckland, dans un de ses Mémoires, dit en passant, sans donner de détails sur les circonstances qui président à la réaction ni sur les produits qui en résultent, que l'eau à 150 degrés décompose l'iodure éthylique en produisant de l'éther hydrique. J'ai été amené par les faits qui font le sujet de ce travail à étudier de nouveau cette question, sur laquelle il me fallait avoir des idées plus complètes que celles que Franckland avait avancées.

Dès le commencement j'ai pu me convaincre que l'eau et l'iodure éthylique, mêlés à équivalents égaux, ne se décomposent pas mutuellement d'une manière complète; la plus grande partie de l'éther iodhydrique reste inaltéré. En augmentant les quantités d'eau, l'iodure éthylique disparaît de plus en plus jusqu'à ce que, mis avec un grand excès d'eau, il n'en reste plus d'une manière apparente. En ouvrant le tube, on constate alors qu'il y a eu formation de gaz oléfiant, d'éther hydrique, d'acide iodhydrique, d'une petite quantité d'huile de vin, et enfin, en brûlant l'éther, on s'aperçoit qu'une trace d'iodure éthylique a échappé à la décomposition.

J'ai mélangé successivement :

				Rapport.
1.	$10^{gr},65$	d'iodure éthylique avec	$7^{gr},230$ d'eau.	1 : 0,67
2.	$10^{gr},86$	»	$9^{gr},21$	1 : 0,84
3.	$5^{gr},71$	»	$7^{gr},15$	1 : 1,25
4.	$7^{gr},1$	»	$13^{gr},08$	1 : 1,84
5.	$6^{gr},09$	»	$14^{gr},4$	1 : 2,36
6.	$7^{gr},485$	»	$20^{gr},615$	1 : 2,75

Ces divers mélanges furent maintenus à 200 degrés pendant douze heures. Après ce temps, dans tous les tubes il restait au fond de l'iodure d'éthyle dans des quantités qui allaient en diminuant à mesure que la proportion d'eau augmentait.

				Rapport.
7.	$6^{gr},742$	d'iodure éthylique avec	$20^{gr},443$ d'eau	1 : 3,03
8.	$6^{gr},785$	»	$22^{gr},865$	1 : 3,369

Ces deux mélanges furent maintenus à 200 degrés pendant douze heures. Après ce temps, les tubes retirés des canons de fusil ne présentaient plus d'iodure éthylique déposé au fond; le liquide constituait une masse homogène. Comme les quantités d'éther hydrique produites sont ici moindres qu'avec le bromure éthylique, on comprend que tout l'éther formé puisse se dissoudre dans l'eau, et que, partant, tout reste dissous sans venir à la surface pour former une couche. En effet, 1 équivalent d'iodure d'éthyle (155) ne produit que 37 d'éther ordinaire, tandis que 1 équivalent de bromure d'éthyle (109) produit la même quantité, 37.

Une autre différence très-marquée distingue l'action de l'eau sur l'iodure d'éthyle de l'action du même oxyde sur le bromure éthylique. Si l'on mélange ces deux corps avec de l'eau, et si l'on a soin de marquer le niveau total du liquide, après l'action, on verra que, dans les deux cas, le niveau du liquide aura baissé. Mais lorsque le bromure d'éthyle est décomposé par l'eau, le niveau du liquide dé-

croît bien plus que dans la décomposition de l'iodure éthylique par cet oxyde.

Quoi qu'il en soit, à l'ouverture de ces deux tubes, du gaz oléfiant s'en est dégagé. Le liquide mêlé avec de la potasse caustique fut soumis à la distillation, et on recueillit dans le récipient le produit distillant jusqu'à 90 degrés. Ce liquide fut soumis de nouveau à la distillation, et alors on recueillit seulement les premières portions. Celles-ci consistaient en éther hydrique, ayant une odeur d'huile de vin très-marquée. L'éther hydrique brûlé donna des produits de combustion dans lesquels on pouvait constater facilement, au moyen du nitrate d'argent, la présence de l'iode. Une trace d'iodure éthylique avait donc échappé à l'action décomposante de l'eau.

Action du bioxyde de mercure sur l'éther iodhydrique éthylique.

1°. Quand on met du bioxyde de mercure sec et de l'éther iodhydrique dans un tube scellé à la lampe, et que l'on chauffe pendant quatre heures à 260 degrés, une réaction très-énergique a lieu. On voit à travers les parois du tube la masse décomposée, noircie, contenant quelques globules de mercure métallique au fond d'un liquide très-mobile. A l'ouverture du tube, un grand dégagement de gaz a lieu, suivi d'une forte explosion. Il m'a été impossible d'étudier cette réaction à cause de l'explosion; j'ai constaté seulement qu'une partie de l'iode était devenue libre.

2°. Du bioxyde de mercure sec, mis avec de l'éther iodhydrique dans un tube scellé à la lampe, fut maintenu pendant six heures à la température de 100 degrés; le bioxyde de mercure passa à l'état d'iodure, et, en ouvrant le tube, j'ai constaté: 1° la formation d'une petite quantité de gaz oléfiant; 2° production d'éther hydrique; 3° formation d'une trace d'éther acétique; 4° présence d'un excès

d'éther iodhydrique non décomposé; 5° l'éther tenait en dissolution un peu d'iodure de mercure.

3°. J'ai abandonné pendant dix-sept mois, sur une table, près d'une fenêtre par où entraient facilement les rayons du soleil, un tube contenant de l'éther iodhydrique et du bioxyde de mercure sec. Au bout de quelques jours déja la réaction avait commencé, à en juger par la formation de l'iodure de mercure; nous l'avons laissée cependant se continuer; chaque jour la formation d'iodure s'accroissait, et il se déposait contre les parois du tube en formant de beaux cristaux. En ouvrant le tube, une assez grande quantité de gaz s'est dégagée; le produit liquide était composé d'une proportion considérable d'éther acétique et d'une petite quantité d'éther hydrique. Il est évident que la formation de l'éther acétique n'a lieu qu'en vertu d'une réaction secondaire, et que le bioxyde de mercure agit d'abord sur l'éther iodhydrique en le transformant en éther ordinaire. L'éther acétique proviendrait d'une oxydation de l'éther hydrique, oxydation qui ne pourrait avoir lieu qu'aux dépens de l'oxygène de l'oxyde, car l'oxygène de l'air contenu dans le tube se trouve en trop petite quantité pour produire cet effet. Il s'ensuivrait la formation d'un oxyde inférieur ou de mercure métallique. Il est probable qu'il y a du mercure métallique mis en liberté, qui alors agit à son tour sur l'éther iodhydrique non encore décomposé, en formant, comme l'a démontré Franckland, de l'iodure de mercure ainsi qu'un mélange gazeux composé d'éthyle, d'hydrure d'éthyle et de gaz oléfiant.

Dans ces circonstances, il ne peut pas se former d'iodure d'hydrargyréthyle, car ce corps prend naissance seulement sous l'influence de la lumière diffuse, et, de plus, il se décompose, suivant Strecker, sous l'action des rayons solaires.

Action de l'éther iodhydrique sur l'alcool.

Avant d'exposer les circonstances et les résultats de ces expériences, je crois utile de signaler les indications qui m'ont conduit à reconnaître la présence de l'éther iodhydrique. Ces procédés sont bien simples : l'un est fondé sur l'inégalité du point d'ébullition et partant d'évaporation atmosphérique qui existe entre l'éther ordinaire et l'iodure éthylique; l'autre est déduit des produits de la combustion de l'éther iodhydrique.

1°. Quand on a une certaine quantité d'éther iodhydrique mêlé à de l'éther ordinaire, en plaçant le mélange dans un petit tube fermé par un bout, et en y ajoutant de l'eau, on verra tout le mélange venir nager à la surface de l'eau. Au bout d'un certain temps, qu'on peut abréger en agitant le tube, l'éther ordinaire s'étant évaporé, l'iodure éthylique, insoluble dans l'eau et plus lourd que ce liquide, se déposera au fond sous la forme d'un globule, visible à l'œil nu ou à la loupe. Du reste, en mettant le tube à la lumière, l'iodure éthylique venant à se colorer sera vu plus facilement. Ce procédé est assez bon; malheureusement, il ne peut être employé que lorsqu'il s'agit de déceler une certaine quantité d'éther iodhydrique; des traces de ce corps ne peuvent pas être constatées par ce moyen et échappent à l'observateur.

2°. L'éther iodhydrique, en brûlant, donne, entre autres produits, de l'iode libre et de l'acide iodhydrique. La présence de ces deux corps se constate même quand ils existent en très-petite quantité, de manière qu'il sera toujours aisé de déceler des traces d'éther iodhydrique inappréciables par d'autres procédés. L'expérience se fait dans un petit tube fermé par un bout, au fond duquel on fait tomber quelques gouttes d'eau, qu'on fait rouler ensuite dans l'intérieur du tube pour humecter légèrement les parois. On introduit l'éther, qu'on examine, et l'on place une

allumette à l'ouverture du tube, en le tenant un peu incliné et en faisant arriver très-lentement l'éther au centre de combustion. Si l'on suit l'expérience avec attention, on apercevra sur les parois intérieures du tube, près de l'ouverture, une petite auréole d'iode libre. Quand la combustion est terminée, on ajoute un peu d'eau, qui dissout l'acide iodhydrique et l'iode libre en se colorant. C'est dans cette dissolution que l'on constate la présence des produits iodés au moyen du nitrate d'argent. A la vérité, ce procédé décèle seulement un produit iodé, sans préciser qu'il est de l'éther iodhydrique; mais, dans les circonstances où je l'emploie, il ne fait que corroborer les indices que j'ai de la présence de ce corps. Pour se mettre tout à fait à l'abri des objections, il convient d'éviter les distillations sur de l'acide iodhydrique de l'éther qu'il s'agit d'examiner; cependant une distillation bien conduite de l'éther ordinaire sur de l'acide iodhydrique ne peut induire en erreur, car, lorsque l'opération se fait avec ménagement, l'acide n'est point entraîné, et de plus, dans ces circonstances, cet acide ne réagit pas sur l'éther pour donner naissance à de l'iodure éthylique.

Quand on verse de l'iodure d'éthyle sur de l'alcool absolu ou contenant un peu d'eau, l'éther s'y dissout complétement, et le liquide se présente sous la forme d'une masse parfaitement homogène. Si l'on élève la température du mélange, aucune réaction n'a lieu sous la pression ordinaire, et l'on arrive à séparer les deux liquides par des distillations fractionnées. Il n'en est plus de même lorsque le mélange renfermé dans un tube scellé à la lampe se trouve porté et maintenu pendant quelque temps à la température de 200 degrés. Alors une réaction très-nette a lieu entre les deux corps mis en présence, et le liquide contenu dans le tube se présente divisé en deux couches bien distinctes: l'une supérieure très-considérable, l'autre inférieure qui l'est bien moins. A l'ouverture du tube il n'y a pas de dégage-

ment de gaz, et, en séparant les deux couches au moyen d'un petit entonnoir à robinet, on constate : 1° que la couche supérieure contient de l'éther hydrique en grande quantité, de l'éther iodhydrique, de l'acide iodhydrique et de l'eau; 2° que la couche inférieure consiste principalement en eau, contenant de l'acide iodhydrique et un peu d'éther hydrique en dissolution. En un mot, tout l'alcool passe à l'état d'éther hydrique, une partie de l'iodure d'éthyle reste intacte, tandis qu'une autre se décompose et produit de l'acide iodhydrique.

Quelques résultats numériques obtenus dans ces expériences feront apprécier le phénomène d'une manière plus complète.

1°. $0^{gr},970$ d'iodure éthylique furent mêlés avec un excès d'alcool à 98 degrés de l'alcoomètre de Gay-Lussac, et le mélange fut maintenu à 200 degrés pendant huit heures. En distillant avec précaution la couche supérieure, j'ai pu retirer $5^{gr},5$ d'éther hydrique, ayant été obligé de sacrifier plus de 4 grammes pour arriver à obtenir un produit pur. Ainsi ce nombre $5^{gr},5$ est bien au-dessous de la production d'éther hydrique. J'ai constaté facilement qu'une partie de l'éther iodhydrique avait échappé à la décomposition.

2°. $1^{gr},39$ d'éther iodhydrique mêlés avec une quantité d'alcool égale à celle de l'expérience antérieure et maintenus aussi pendant huit heures à 200 degrés, m'ont donné $5^{gr},21$ d'éther hydrique et plus de 4 grammes de ce corps mélangés avec de l'iodure d'éthyle. Le mélange mis dans l'eau, dans un tube fermé par un bout, vint la surnager; mais quelque temps après, lorsque l'éther hydrique se fut évaporé, il se précipita de l'iodure éthylique. La quantité d'iodure éthylique qui avait échappé à la décomposition était naturellement plus grande que dans l'expérience antérieure. Après la distillation, il resta dans la cornue une eau contenant de l'acide iodhydrique; ajoutée à l'eau de la

couche inférieure, elle donna, ayant été précipitée par le nitrate d'argent, 0gr,363 d'iodure d'argent, qui contiennent 0gr,195 d'iode et qui, par conséquent, représentent 0gr,239 d'iodure éthylique décomposé.

Avant de passer outre, je crois devoir faire remarquer que lorsque je parlerai d'éther hydrique pur, il ne le sera que jusqu'à un certain point. En effet, quand une petite quantité d'éther se trouve mêlée à de l'iodure d'éthyle, il est impossible d'avoir le premier produit parfaitement exempt du second qui est toujours entraîné en très-petite quantité, même par les portions distillant de 35 à 37 degrés.

3°. J'ai maintenu à 200 degrés, pendant huit heures, un mélange de 0gr,690 d'iodure d'éthyle avec un excès d'alcool. Après l'expérience, le liquide se présentait sous la forme d'une masse homogène, sans séparation de couches, ce qui indique que tout l'alcool n'avait pas été transformé en éther. Le liquide soumis à la distillation m'a donné 4gr,871 d'éther hydrique et de l'alcool; dans la cornue il est resté de l'eau contenant de l'acide iodhydrique. Dans ce cas une partie de l'éther iodhydrique avait encore échappé à la décomposition.

Cette expérience est instructive en ce sens qu'elle nous montre que, pour obtenir l'éthérification complète de l'alcool par une petite quantité d'iodure éthylique, il faut prolonger l'action plus de huit heures. On arriverait au même résultat sans être forcé de prolonger l'action, en élevant un peu la température et la portant, par exemple, à 240 degrés.

Ainsi il résulte de ces expériences : 1° qu'une petite quantité d'éther iodhydrique peut, en réagissant sur l'alcool, donner naissance à des quantités très-considérables d'éther ordinaire ; 2° que tout l'iodure éthylique n'est point décomposé, et qu'il échappe toujours une quantité qui paraît être d'autant plus considérable, que la proportion d'iodure éthylique qui intervient dans la réaction l'est aussi.

Si l'on veut se rendre compte de cette réaction, si on l'analyse avec soin, il faut alors considérer tous les corps qui se trouvent en présence pendant tout le cours de l'expérience. En effet, de l'alcool, de l'éther iodhydrique, de l'éther hydrique, de l'acide iodhydrique et de l'eau, se trouvant mêlés tous ensemble pendant un certain moment, les résultats définitifs de la réaction ne peuvent être que ceux qui, en donnant un équilibre stable, satisfont les affinités de toutes les molécules qui se trouvent en présence. L'acide iodhydrique tend à former avec l'alcool et aussi avec l'éther hydrique, de l'iodure d'éthyle, tandis que celui-ci, en réagissant sur l'alcool, donne naissance à de l'éther hydrique et à de l'acide iodhydrique: d'un autre côté, l'eau décompose l'iodure d'éthyle; de manière que pour apprécier le résultat final de l'action de tous ces corps, il faut non-seulement connaître séparément chacune de ces actions, mais encore il faut les examiner lorsqu'elles s'opèrent en présence les unes des autres. Si, après être arrivé à connaître le résultat de ces actions, on veut pénétrer plus avant dans l'étude du phénomène, pendant toute sa durée et dans chacune de ses transitions, alors des questions très-importantes se soulèvent, questions qu'on ne peut plus, jusqu'à un certain point, résoudre que par le raisonnement, guidé, il est vrai, par les analogies. Ainsi il est évident que le premier phénomène qui a lieu lorsque l'iodure éthylique réagit sur l'alcool, est la formation d'éther hydrique et d'acide iodhydrique; mais cette action se passe-t-elle entre tout l'éther iodhydrique et une proportion équivalente d'alcool? ou seulement entre une partie de l'iodure et une quantité équivalente d'alcool? L'acide iodhydrique résultant de cette réaction peut-il, ou doit-il forcément régénérer de l'iodure éthylique pour que l'action puisse continuer? Enfin, l'iodure éthylique resté intact ou l'acide iodhydrique formé contribuent-ils ensemble, ou séparément, à la formation de l'éther hydrique?

Je ne dirai pas pour résoudre, mais pour étudier ces questions, j'ai eu recours à deux moyens qui, s'ils ne m'ont pas mis à même d'arriver à élucider tous les points en litige, du moins m'auront toujours suggéré de nouvelles expériences. Ces deux moyens sont : 1° faire intervenir des acides étendus provenant des réactions accomplies, et, par conséquent, étant des mélanges d'un équilibre stable ; 2° augmenter les proportions d'un des corps agissants, de manière à neutraliser, supprimer ou diminuer l'action des autres corps, si toutefois on peut arriver à ce résultat.

A. — *Action de l'acide iodhydrique très-étendu d'eau sur l'alcool.*

J'ai dit qu'après la réaction de l'iodure éthylique sur l'alcool, le liquide se présente divisé en deux couches et que la couche inférieure consiste en eau contenant de l'acide iodhydrique et des traces d'éther hydrique, en dissolution. Cet acide qui reste se trouve juste en proportion pour ne plus réagir sur l'éther hydrique dans les circonstances où il est placé, car autrement on ne concevrait pas qu'il restât libre. L'eau qui l'accompagne est suffisante pour décomposer l'iodure éthylique dans le cas où il se formerait. Il semblait donc probable, au premier abord, qu'il resterait inerte lorsqu'il se trouverait en présence d'une quantité d'éther égale à celle qui existe lorsqu'il reste libre. Par contre, si l'on diminuait cette quantité d'éther hydrique ou, ce qui revient à la même chose, si l'on augmentait la proportion d'acide iodhydrique, l'équilibre étant rompu, une petite proportion d'iodure devait prendre naissance, et alors, l'équilibre rétabli, on se trouverait dans les mêmes circonstances que dans le premier cas. On verra plus loin que l'expérience n'a pas tout à fait confirmé ce raisonnement. Comme je crois que ces expériences sont assez importantes, je vais les rapporter aussi complétement que possible.

§ Ier. — Avant d'arriver à me rendre compte de l'action de l'iodure d'éthyle sur l'alcool, au commencement de mes expériences, j'avais cru, à tort, qu'il serait utile d'employer des quantités assez notables d'iodure d'éthyle et, partant de là, j'avais fait mes trois premières expériences en faisant intervenir 5 grammes, $5^{gr},71$ et $6^{gr},200$ d'éther iodhydrique. Aussitôt que j'eus ouvert le tube contenant les 5 grammes d'iodure éthylique, il me fut démontré que presque tout l'éther avait échappé à la décomposition. Cette diminution dans la proportion d'iodure éthylique nécessaire pour produire l'éthérification complète de l'alcool, était très-heureuse, car, en faisant usage d'une petite quantité de ce corps, on obtient d'abord des résultats plus frappants, et ensuite on peut arriver plus facilement à se procurer de l'éther hydrique assez pur, sans éprouver de grandes pertes, tandis que dans le cas contraire les proportions d'iodure éthylique entraînées par l'éther ordinaire sont très-considérables et l'on ne parvient pas à l'en débarrasser complétement. Après ces résultats, j'ai considéré les deux expériences dans lesquelles j'avais employé $6^{gr},200$ et $5^{gr},71$ d'iodure éthylique comme inutiles; je n'avais donc pas voulu m'occuper de ces tubes, et ils restèrent dans une armoire. On va voir par la suite l'usage que j'en fis.

Ces deux tubes avaient été maintenus à 200 degrés pendant huit heures, et le liquide qu'ils contenaient se présentait divisé en deux couches : l'une supérieure, assez colorée par l'action de la lumière sur l'éther iodhydrique; l'autre inférieure, incolore et qui contenait de l'acide iodhydrique dissous dans l'eau. J'ouvris ces deux tubes et je recueillis l'eau contenue dans les couches inférieures, lesquelles, mêlées ensemble, furent mises avec un excès d'alcool dans un tube qui resta maintenu pendant douze heures à la température de 200 degrés. Après le refroidissement du bain d'huile, on retira les tubes. Alors le liquide,

primitivement homogène, apparaissait divisé en deux couches. La couche supérieure, soumise à la distillation, donna $4^{gr},102$ d'éther hydrique pur. L'éther qui passa à la distillation entre 40 et 75 fut mis avec de l'eau, dans un tube fermé par un bout; il vint surnager pendant quelque temps à la surface, et lorsque l'éther ordinaire qu'il contenait se fut évaporé, quelques globules d'éther iodhydrique se précipitèrent. Cette expérience montre clairement que deux résidus d'acide iodhydrique faisant équilibre à deux quantités d'éther ordinaire, peuvent régénérer de l'éther iodhydrique, si l'on vient à les réunir et à faire agir sur la masse résultant de cette addition une quantité d'éther égale à celle que chacune d'elles séparément équilibrait. Cette expérience est curieuse, à cause de la notable proportion d'iodure d'éthyle produite.

§ II. — Je repris la couche inférieure provenant de l'expérience précédente et qui contenait de l'acide iodhydrique très-étendu d'eau, et je la mis dans un tube avec un excès d'alcool. Le mélange fut maintenu à 200 degrés pendant quatorze heures. Après le refroidissement du bain d'huile, il se présentait divisé en deux couches; la couche supérieure donna $2^{gr},495$ d'éther hydrique pur. J'ai cherché au moyen de l'eau l'iodure éthylique et je n'en ai pas pu constater de cette manière la moindre trace. On arrive cependant à le déceler en brûlant l'éther et en examinant les produits de la combustion par le nitrate d'argent, qui donne un précipité d'iodure d'argent.

§ III. — La couche inférieure, contenant de l'acide iodhydrique très-étendu d'eau, et qui provenait de l'expérience (page 424), fut mélangée avec de l'alcool en excès. Le mélange maintenu pendant quatorze heures à 200 degrés éthérifia complétement l'alcool et j'obtins ainsi $2^{gr},4$ d'éther pur. J'ai trouvé des traces d'iodure éthylique en précipitant par du nitrate d'argent les produits de la combus-

tion de l'éther. Au moyen de l'eau, la quantité d'iodure éthylique qui y existe passe inaperçue.

§ IV. — J'ai mélangé le résidu aqueux de l'expérience ci-dessus avec un excès d'alcool, et le mélange fut maintenu à 200 degrés pendant onze heures. Le liquide se présenta, après ce temps, divisé en deux couches. La couche supérieure fut fortement agitée avec une dissolution concentrée de potasse caustique, pour s'emparer de l'acide iodhydrique. On sépara l'éther ainsi débarrassé d'acide de la potasse qui l'avait purifié, et on le soumit à la distillation. Après cette opération, il resta dans la cornue de l'eau contenant de la potasse caustique et de l'iodure de potassium. Les portions les moins volatiles, celles qui commençaient à entraîner de l'eau, mises dans un tube avec de l'eau, s'évaporèrent sans laisser précipiter la moindre trace d'iodure éthylique. Un peu d'éther hydrique ayant été brûlé dans un tube produisit un résidu précipitant en jaune par le nitrate d'argent. Il y avait donc des traces d'iodure éthylique.

§ V. — Le résidu aqueux de l'expérience (p. 425) mêlé avec un excès d'alcool fut maintenu à 200 degrés pendant dix heures. Après le refroidissement du bain d'huile, le liquide contenu dans le tube se présentait divisé en deux couches. La couche supérieure, agitée préalablement avec de la potasse caustique en dissolution dans l'eau, fut distillée, et elle donna de l'éther hydrique, dans lequel on ne pouvait déceler que des traces d'iodure éthylique par la combustion, tandis que par l'eau on n'arrivait pas à constater la moindre trace de ce corps.

Il résulte de ces expériences que de l'acide iodhydrique en dissolution très-étendue, en agissant sur l'alcool, produit toujours de l'éther hydrique accompagné d'une petite quantité d'iodure éthylique. Ces résultats joints : 1° à l'action de l'eau sur l'iodure d'éthyle, dans laquelle une petite quantité de ce corps échappe à la décomposition ; 2° à l'action de l'iodure éthylique sur l'alcool très-étendu d'eau,

dans laquelle une quantité plus ou moins grande d'iodure éthylique reste intacte, s'expliquent les uns les autres et se complètent mutuellement.

Si la formation de l'éther hydrique est toujours accompagnée d'iodure éthylique, on comprend que l'éthérification de l'alcool, par une même quantité d'acide iodhydrique, doit avoir forcément une limite, car il doit arriver un moment où tout l'acide iodhydrique disparaîtra sous la forme d'iodure d'éthyle.

Si au contraire l'acide iodhydrique très-étendu d'eau peut éthérifier l'alcool sans produire de l'iodure d'éthyle, en supposant qu'on fût assez adroit pour pouvoir poursuivre l'expérience sans rien perdre en la recommençant sur de nouvelles quantités d'alcool, alors une petite quantité d'acide iodhydrique éthérifierait l'alcool indéfiniment. L'ensemble de mes expériences jusqu'au point où je les ai conduites me porte à admettre la première supposition et à considérer la seconde comme peu vraisemblable.

B. — *Action de l'éther iodhydrique sur l'alcool étendu d'eau.*

1°. J'ai mélangé dans un tube 1gr,700 d'éther iodhydrique, 4gr,500 d'eau, et j'ai ajouté un excès d'alcool absolu. L'éther et l'eau se trouvaient donc dans le rapport de 1 à 2,647. Le mélange fut maintenu à 200 degrés pendant douze heures. Au bout de ce temps tout l'alcool se trouva éthérifié, et le liquide se présentait divisé en deux couches. La couche supérieure contenait : 1° 2gr,575 d'éther ordinaire pur; 2° *de l'éther iodhydrique*; 3° de l'eau contenant de l'acide iodhydrique. La couche inférieure contenait de l'eau, de l'acide iodhydrique et des traces d'éther ordinaire. C'est cet acide contenu dans la couche inférieure qui m'a servi pour faire les expériences dont nous avons parlé (§ III), action de l'acide iodhydrique étendu sur l'alcool.

2°. J'ai mélangé 1gr,500 d'iodure d'éthyle avec 10gr,33

d'eau et un excès d'alcool. Le rapport de l'éther à l'eau était donc de 1 à 6,88. Le mélange fut maintenu à 200 degrés pendant quatorze heures. Tout l'alcool, après ce laps de temps, se trouva éthérifié, et le liquide était partagé en deux couches. La couche supérieure m'a donné $1^{gr},330$ d'éther ordinaire pur, après que j'eus sacrifié plus de 1 gramme. Le liquide qui distille entre 40 et 80 mis dans un tube avec de l'eau laissa précipiter un petit globule d'éther iodhydrique.

La couche inférieure m'a servi pour faire l'expérience de la page 423, § V.

3°. Dans les deux mélanges antérieurs, l'alcool, malgré l'eau, pouvait dissoudre encore l'éther iodhydrique. Dans le mélange que nous avons employé, pour l'expérience qui nous occupe, l'alcool était déjà trop étendu d'eau pour pouvoir dissoudre l'éther iodhydrique : de manière que non-seulement le rapport absolu de l'éther à l'eau avait augmenté, mais encore il s'était accru relativement, car la quantité d'alcool avait diminué. Nous avons mélangé $1^{gr},22$ d'éther iodhydrique, $10^{gr},91$ d'eau et de l'alcool. Le mélange, contenu dans un tube scellé à la lampe, fut maintenu pendant dix heures à 200 degrés. Après l'expérience, ce liquide se présentait divisé en deux couches, la supérieure étant peu considérable par rapport à l'inférieure. Tout le contenu du tube, mêlé à une dissolution de potasse caustique, fut soumis à la distillation, et l'on recueillit seulement les portions qui distillaient jusqu'à 90 degrés. Ces portions soumises de nouveau à la distillation ont donné de l'éther ordinaire et des traces d'éther iodhydrique, qu'on ne pouvait plus, comme dans les deux expériences antérieures, déceler au moyen de l'eau, et dont la présence n'était plus par conséquent immédiatement visible. Ces traces d'éther iodhydrique ont été constatées en brûlant une petite quantité d'éther et précipitant le résidu de la combustion par le nitrate d'argent.

Ainsi, dans ces conditions, avec les proportions d'eau et

d'alcool que j'ai employées, le résultat final de la réaction est le même qu'en faisant réagir l'acide iodhydrique très-étendu d'eau sur l'alcool.

En résumé, si l'on rapproche ces résultats de ceux que j'ai obtenus en employant l'acide iodhydrique étendu, provenant de l'action de l'iodure éthylique sur l'alcool, l'acide iodhydrique provenant d'une préparation antérieure ou celui résultant comme résidu de cette action, et de plus en se rappelant l'action de l'iodure éthylique sur l'alcool absolu, on arrive à conclure que dans tous ces cas la formation de l'éther est accompagnée, soit de la formation d'iodure éthylique quand on emploie de l'acide, soit d'une quantité d'éther iodhydrique, provenant de l'iodure éthylique ajouté au commencement de l'expérience.

Mais dans les deux cas, où l'iodure d'éthyle se retrouve après l'expérience, qu'il soit produit accessoire ou qu'on doive le considérer comme condition essentielle de la formation de l'éther hydrique, en tous cas il ne reste pas moins prouvé que la quantité d'iodure éthylique qui reste après la réaction est toujours en raison inverse de l'eau, dans laquelle se trouve dissous soit l'acide iodhydrique, soit l'alcool ajouté à l'iodure éthylique qui détermine la réaction. De plus, on voit clairement que la présence de l'alcool entrave la décomposition de l'iodure éthylique par l'eau; de sorte que la proportion de cet oxyde, qui fait disparaître apparemment l'éther iodhydrique, ne suffit plus pour arriver au même résultat lorsque l'alcool intervient dans la réaction. En effet, nous avons vu que, lorsque l'iodure éthylique et l'eau se trouvaient seuls, mêlés dans la proportion de 1 : 3,03, l'éther iodhydrique disparaissait, du moins à en juger seulement par la vue et par l'essai dans un tube contenant de l'eau. Or nous venons de voir que lorsqu'ils se trouvent mêlés en présence de l'alcool dans les proportions de 1 : 6,88, on peut encore retrouver une quantité d'iodure éthylique capable d'être précipitée par l'eau.

C'est encore là un phénomène qu'on ne peut expliquer qu'en faisant intervenir l'action des masses. Lorsque l'eau décompose l'éther iodhydrique, son action décomposante n'a à lutter que contre des équivalents égaux d'acide et d'éther; lorsque la quantité d'acide ou la proportion d'éther ou d'alcool augmentent, la tendance à former de l'éther iodhydrique s'accroît, et l'action destructive de l'eau se trouve alors diminuée.

Action des chlorures métalliques proprement dits sur l'alcool.

Bien des chimistes, depuis le xv[e] siècle, se sont occupés de l'action des chlorures sur l'alcool, mais presque tous avaient en vue seulement la formation de l'éther chlorhydrique; ce n'est que dans ces derniers temps, depuis les travaux de MM. Masson, Mitscherlich, Kuhlmann et Berthelot, qu'on a commencé à avoir des idées plus complètes sur ces phénomènes, et qu'on a examiné plus attentivement les produits qui pouvaient y prendre naissance.

Il faut remonter à Basile Valentin pour trouver l'origine de cette question. Dans son livre *Currus triumphalis antimonii*, ce Bénédictin décrit d'abord la préparation du chlorure d'antimoine, qu'il obtenait en distillant parties égales de bichlorure de mercure et d'antimoine. En faisant ensuite distiller de l'alcool sur le chlorure d'antimoine, il obtenait une liqueur ayant une odeur particulière et qu'il employait comme médicament. Schéele (1), Ludolf et Pot (2) se sont servis plus tard du même procédé pour préparer l'éther muriatique. Enfin, M. Kuhlmann (3) a définitivement prouvé qu'à 140 degrés le perchlorure d'antimoine distillé avec l'alcool

(1) Schéele, *Mémoires de Chimie,* tome II, page 109.
(2) Fourcroy, *Système des connaissances chimiques,* tome VIII, page 173.
(3) Expériences pour servir à l'histoire de l'alcool, etc., page 27. (*Mémoires de la Société royale des Sciences, de l'Agriculture et des Arts de Lille.*)

produit de l'éther chlorhydrique et peut-être aussi de l'éther ordinaire.

Rouelle (1), Courtanvaux (2), Klaproth (3), Schéele (4), M. Thenard (5), en faisant réagir le bichlorure d'étain sur l'alcool, n'avaient obtenu que de l'éther chlorhydrique. M. Kuhlmann (6) a constaté que, outre l'éther chlorhydrique, il se forme dans cette circonstance de l'éther ordinaire, qui peut se produire en grande quantité suivant les proportions dans lesquelles on mêle le bichlorure et l'alcool.

L'action du chlorure de zinc, indiquée pour la première fois par le baron de Bornes (7) et par Schéele (8), a été étudiée par MM. Masson (9), Mitscherlich (10) et Kuhlmann (11) qui ont démontré qu'il se forme alors de l'éther chlorhydrique, de l'acide chlorhydrique, du sous-chlorure de zinc et de l'éther hydrique.

Le perchlorure de fer (12), étudié sous le point de vue de l'éthérification par Scheele, ne l'a été d'une manière complète que dans le travail de M. Kuhlmann (13). D'après ce savant, le perchlorure de fer agit sur l'alcool d'une manière différente suivant les proportions dans lesquelles les deux corps sont mêlés. De ce mélange il résulte, ou bien seulement de l'éther chlorhydrique, ou bien, dans d'autres cas,

---

(1) *Journal de Physique*, tome LVI, page 219.

(2) *Journal des Savants*, 1759, page 549. — *Mémoires des Savants étrangers*, tome VI, page 612.

(3) Crel, *Annales*, 1796.

(4) *Mémoires*, 2e partie, page 109, § III.

(5) *Mémoires de Chimie de la Société d'Arcueil*, tome I, page 140.

(6) *Loco citato*, page 13.

(7) *Mémoires des Savants étrangers*, tome VI, page 613.

(8) Schéele, *Mémoires de Chimie*, tome II, page 109.

(9) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXIX, page 225.

(10) *Traité de Chimie* de Berzelius, tome VI, page 650, et *Rapport annuel sur les progrès de la Chimie*, 1843, page 280.

(11) *Loco citato*, page 28.

(12) Schéele, *Mémoires de Chimie*, tome II, page 113.

(13) *Loco citato*, page 24.

de l'éther chlorhydrique, de l'éther hydrique, de l'acide chlorhydrique et du peroxyde de fer.

Le protochlorure de fer anhydre, d'après Doebereiner (1), décompose l'alcool absolu en éther et en eau, sous l'influence d'une faible chaleur. La solution, bien enfermée et conservée pendant quelques mois dans un lieu modérément chaud, laisse déposer du protochlorure de fer hydraté, sous la forme d'une masse blanche rayonnée, et l'alcool qui surnage renferme beaucoup d'éther. Cette expérience est contestable.

Suivant M. Kuhlmann (2), le chlorure d'arsenic n'aurait pas sur l'alcool l'action éthérifiante admise par différents auteurs.

Le chlorure d'aluminium (3), d'après les expériences de M. Kuhlmann, en agissant sur l'alcool ne produit que de l'éther chlorhydrique et de l'alumine.

Le chlorure bismuthique (4), d'après Schéele, distillé avec un poids égal d'alcool, produit de l'éther hydrique.

M. Berthelot (5) a ajouté, aux chlorures que nous venons de passer en revue, les chlorures de calcium, de strontium et le chlorhydrate et iodhydrate d'ammoniaque. Sous l'influence du chlorure de calcium, on peut développer aux dépens de l'alcool soit de l'éther, soit du gaz oléfiant. L'alcool absolu, chauffé vers 300 degrés avec le chlorure de calcium pur et cristallisé, prend l'odeur de l'éther sans fournir de gaz. Chauffé au-dessus de 360 degrés avec la même substance, il produit du gaz oléfiant.

Le chlorure de strontium, chauffé avec de l'alcool au-dessus de 360 degrés, développe également l'odeur de l'éther. Mais ici l'action est bien plus faible; on ne voit pas apparaître de gaz oléfiant, et souvent, pour mettre l'éther

---

(1) GMELIN, *Handbuch der Chemie*, tome IV, page 590.
(2) *Loco citato*, page 27.
(3) *Loco citato*, page 28.
(4) SCHÉELE, *Mémoires de Chimie*, tome II, page 112.
(5) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXVIII, page 60.

en évidence, il faut distiller le liquide et se borner à recueillir les deux ou trois premières gouttes.

L'action du chlorhydrate et de l'iodhydrate d'ammoniaque sur l'alcool présente deux ordres de phénomènes distincts : l'éthérification d'une part, la production des alcalis éthyliques de l'autre.

Tel est l'ensemble des faits que la science possédait relativement à l'action des chlorures sur l'alcool. J'ai été assez heureux pour ajouter quelques nouveaux faits qui généralisent ce point de l'histoire des éthers.

Pour éviter des répétitions, je dirai que les chlorures et l'alcool sont toujours restés à la température indiquée pendant sept à huit heures, et qu'ils ont été mêlés à peu près dans les proportions de 15 grammes de chacun. Tous étaient cristallisés et purs. L'alcool marquait 98 degrés centésimaux.

Le *protochlorure de manganèse*, cristallisé, chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, produit l'éthérification complète. Le liquide se présente divisé en deux couches : la supérieure, très-considérable, consiste en éther pur ; l'inférieure est de l'eau contenant en dissolution un peu de chlorure de manganèse. Cette couche aqueuse, très-manifeste lorsqu'on vient de retirer le tube du bain d'huile, subsiste encore quelques jours ; mais, au bout d'un certain temps, elle est absorbée par le chlorure de manganèse, de manière que le liquide ne présente plus qu'une masse homogène. Le protochlorure de manganèse, après avoir déterminé l'éthérification de l'alcool, reste inaltéré, et il conserve tous ses caractères. Il peut servir indéfiniment pour éthérifier de nouvelles proportions d'alcool. Aucun chlorure ne présente des phénomènes aussi nets.

Le *chlorure de cobalt* se dissout dans l'alcool avec facilité en donnant une liqueur d'une belle couleur bleue, un peu plus foncée que celle du chlorure très-concentré avec un grand excès d'acide ou chauffée. En chauffant le chlorure

de cobalt avec de l'alcool à 240 degrés, après le refroidissement la liqueur conserve la même couleur, et il n'y a pas deux couches. A l'ouverture du tube il n'y a pas de dégagement de gaz, et l'on constate la formation de l'éther. Le chlorure n'a subi aucune décomposition, et on le trouve cristallisé avec sa couleur rouge ordinaire. Si l'on vient à chauffer ces cristaux, l'alcool combiné avec eux se dégage, et le sel prend une couleur rose tendre. Il conserve sa solubilité dans l'eau et tous les caractères du chlorure de cobalt.

Le *chlorure de nickel,* chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, l'éthérifie en partie. La quantité d'éther n'est pas assez considérable pour venir surnager à la surface du liquide. La masse ne noircit pas, et, à l'ouverture du tube, il n'y a pas de dégagement de gaz. Le chlorure de nickel passe en partie à l'état de sous-chlorure insoluble d'une couleur jaune-verdâtre.

Le *chlorure de cadmium,* chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, produit l'éthérification d'une partie de ce corps. La masse ne noircit pas, et, à l'ouverture du tube, il n'y a pas de dégagement de gaz. Le chlorure n'est point décomposé; il se dissout complétement dans l'eau, et il conserve tous ses autres caractères.

Le *protochlorure de fer cristallisé,* chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, l'éthérifie complétement. La masse solide ne noircit pas; elle se retrouve composée de protochlorure de fer cristallisé, et d'une autre partie, blanche, cristallisée en aiguilles partant d'un centre commun. Le liquide se trouve divisé en deux couches : l'une supérieure, très-considérable, et une autre, inférieure, bien moins grande. A l'ouverture du tube un léger dégagement de gaz a lieu; le composé blanc qui se forme dans cette réaction est insoluble dans l'eau, et quand on porte l'eau à l'ébullition, le mélange, tout en restant insoluble, change de couleur et se convertit en une poudre noire, en passant par des couleurs intermédiaires.

Le *protochlorure d'étain cristallisé,* chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, l'éthérifie complétement. Le liquide se présente divisé en deux couches : l'une, supérieure, limpide, consistant en éther; l'autre, inférieure, laiteuse. A l'ouverture du tube des gaz se sont dégagés, et le chlorure se trouve en partie décomposé, tandis qu'une autre portion inaltérée cristallise.

Le *protochlorure de cuivre,* chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, donne naissance à une petite quantité d'éther.

Le *bichlorure de mercure,* chauffé à 240 degrés ou à 200 degrés avec de l'alcool, se décompose, la masse noircit fortement, et, à l'ouverture du tube, une grande quantité de gaz se dégage, et on constate la production de l'éther.

Les *chlorhydrates de morphine et de cinchonine*, chauffés à 200 degrés avec de l'alcool, noircissent; à l'ouverture du tube il n'y a pas de dégagement de gaz, et la liqueur contient de faibles proportions d'éther. L'odeur éthérée est plus prononcée avec la cinchonine qu'avec la morphine.

On peut faire recristalliser le chlorhydrate de morphine qui a servi pour éthérifier l'alcool.

Si l'on veut se rendre compte de ces phénomènes par des réactions chimiques, sans avoir recours aux *actions de présence* ou *catalytiques,* si l'on désire surtout faire rentrer ces réactions dans le même cadre que les autres conditions de la formation de l'éther, il faut admettre la formation éphémère de l'éther chlorhydrique, par une petite quantité d'acide chlorhydrique devenu libre et d'un sous-chlorure ou même d'un oxyde. A la température où ces réactions ont lieu, il n'y a rien d'étonnant que l'eau ou l'alcool, ou plutôt ces deux corps réunis, déplacent une petite quantité de l'acide du chlorure. L'éther chlorhydrique réagit sur l'alcool en excès et donne naissance à de l'éther et à de l'acide chlorhydrique, qui réagit de nouveau sur l'alcool pour former une nouvelle proportion d'éther chlorhydrique, qui recommence son action sur l'alcool, etc. A la fin de la réac-

tion, l'acide libre se combine au sous-chlorure ou à l'oxyde, si toutefois celui-ci peut encore se dissoudre dans l'acide, s'il n'a pas été modifié par la chaleur, qui l'a rendu insoluble en l'agglomérant. D'après l'énergie plus ou moins grande de l'oxyde métallique, le déplacement de l'acide chlorhydrique sera plus ou moins difficile; sa quantité déplacée, plus ou moins grande. Si cette proportion est considérable, tout l'alcool soumis à l'expérience sera converti en éther hydrique. Si l'acide est déplacé en très-petite quantité, alors la proportion d'éther hydrique sera peu considérable; mais si ce déplacement se fait d'une manière continue, tout l'alcool sera converti en éther au bout d'un certain temps. Enfin, il peut aussi arriver que, pour que ce déplacement s'opère, il faille une grande proportion d'alcool, et que, lorsque celui-ci sera converti en éther hydrique, sa masse venant à diminuer, et dès lors l'acide chlorhydrique ne pouvant plus être mis en liberté, l'éthérification s'arrête.

Comment expliquer la formation de l'éther hydrique, lorsqu'un chlorure la produit à la pression ordinaire? Par exemple avec le bichlorure d'étain, l'explication serait toujours basée sur l'action de l'éther chlorhydrique sur l'alcool. L'action de l'éther chlorhydrique sur l'alcool n'est rapide qu'autant que la température est élevée; pour que ces deux corps réagissent à 100 degrés, par exemple, il faut que leur contact soit prolongé, et comme cette condition ne peut être remplie qu'autant qu'on opère dans des tubes fermés pour éviter le dégagement et la séparation de l'éther chlorhydrique, on comprend par là que l'acide chlorhydrique, en réagissant sur l'alcool à la pression ordinaire, ne puisse produire des quantités sensibles d'éther hydrique. Par contre, si l'alcool est retenu dans une combinaison pouvant se décomposer à une haute température et donnant naissance alors à l'éther chlorhydrique, celui-ci

se trouvera dans des conditions favorables pour réagir sur l'alcool et produire de l'éther hydrique.

Voilà la théorie chimique qui, je crois, rend le mieux compte de cet ordre de phénomènes. On peut aussi supposer, et ceci est très-peu probable, que le sous-chlorure ou l'oxyde formé réagissent sur l'éther chlorhydrique pour produire de l'éther ordinaire, régénérer le chlorure, qui serait de nouveau décomposé, etc.

Action des bromures sur l'alcool.

L'analogie qui existe entre les chlorures, les bromures et les iodures fait croire qu'ils doivent toujours donner lieu à des réactions analogues, et que lorsque l'on vient à obtenir une série de réactions avec les chlorures, par exemple, on doit s'attendre à les voir reproduites si l'on emploie, au lieu d'un chlorure, un bromure ou un iodure. Puisque presque tous les chlorures ont une tendance à éthérifier l'alcool à un degré plus ou moins considérable, il est naturel de penser que presque tous les bromures et iodures doivent aussi produire, en totalité ou en partie, l'éthérification de l'alcool, en se décomposant eux-mêmes, ou en restant inaltérés. L'action des bromures ni celle des iodures sur l'alcool n'avaient jamais été essayées.

Le *bromure de cadmium*, chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, produit de l'éther en petite quantité; la masse ne noircit pas, et à l'ouverture du tube il n'y a pas de dégagement de gaz.

Le *bromure de mercure*, chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, se décompose, comme le chlorure, dans les mêmes circonstances; la masse noircit fortement à l'ouverture du tube, il y a un grand dégagement de gaz, et on constate la formation de l'éther. Le bromure se trouve complétement décomposé.

Action des iodures sur l'alcool.

J'ai précédemment publié (1) l'action du bi-iodure de mercure sur l'alcool.

L'*iodure de cadmium*, chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, l'éthérifie en partie; la masse ne noircit pas, le sel ne se décompose pas; il conserve sa solubilité dans l'eau et tous ses caractères. A l'ouverture du tube il n'y a pas de dégagement de gaz.

Tout ce que nous avons dit pour expliquer l'action des chlorures métalliques sur l'alcool, s'applique naturellement aussi aux bromures et iodures.

SECONDE PARTIE.

Action de l'acide sulfurique sur l'alcool.

Presque tous les chimistes qui se sont occupés de cette étude ont opéré dans des vases distillatoires, de sorte que, opérant sous la pression atmosphérique, ils ont été maîtrisés par le point d'ébullition du mélange, et comme celui-ci changeait dans sa composition, ils ne pouvaient plus examiner les réactions qui se produisaient dans le mélange initial. D'un autre côté, quand l'action ne peut avoir lieu qu'au bout d'un temps plus ou moins long, les corps ne restant en présence que pour un temps limité, la réaction ne peut pas s'effectuer, et par là on peut être induit en erreur.

Quand on opère dans des vases clos, on peut prolonger indéfiniment l'action, sans craindre que la composition du mélange vienne à changer, car rien ne peut s'y dégager. C'est en opérant dans des tubes fermés que j'ai obtenu les résultats que je vais exposer, et desquels on peut tirer les conclusions suivantes :

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLV, page 475.

1°. La concentration de l'acide, la température, la durée de l'action et les proportions du mélange sont les points importants qu'il faut considérer quand on examine la production de l'éther au moyen de l'acide sulfurique.

J'ai successivement étudié, 1° l'action de l'acide sulfurique monohydraté; 2° étendu de son poids d'eau; 3° étendu de deux fois son poids d'eau; 4° étendu de trois fois son poids d'eau; 5° étendu de six fois son poids d'eau; 6° de l'eau contenant 10 pour 100 d'acide; 7° de l'eau contenant 5 pour 100 d'acide; 8° de l'eau contenant 3 pour 100 d'acide; 9° de l'eau contenant 2 pour 100 d'acide; 10° de l'eau contenant 1 pour 100 d'acide; et enfin 11° de l'eau contenant $\frac{1}{2}$ pour 100 d'acide.

Ces acides ont été mélangés dans des proportions différentes avec de l'alcool de 0,8016 ou de 0,8024 de densité à 24 degrés centigrades.

Les mélanges résultants ont été maintenus séparément et pendant des temps variables à 100, 120, 150, 170 et 200 degrés.

2°. Plus l'acide est concentré, moins il faudra élever la température et faire durer l'action. Plus l'acide sera affaibli, plus il faudra élever la température et prolonger l'action.

3°. L'acide sulfurique en réagissant sur l'alcool peut donner naissance à du gaz oléfiant, à des huiles de vin, à de l'acide sulfovinique et à de l'éther. L'alcool, en réagissant sur l'acide, peut le décomposer et produire de l'acide sulfureux.

Lorsque c'est l'alcool qui se trouve en grand excès, il ne se forme en général que de l'acide sulfovinique et de l'éther. Si l'acide sulfurique se trouve en grand excès par rapport à l'alcool, à une température élevée ou pendant très-longtemps à une basse température, alors la production d'éther sera très-petite, parce que la réaction prendra un autre sens, en vertu de la destruction des deux corps réagissants. A une haute température, parmi les produits de la décom-

position, on trouve le gaz oléfiant. A des températures comprises entre 100 et 120 degrés, le gaz oléfiant ne se forme dans aucun cas, et il ne résulte de la décomposition de l'alcool et de l'acide sulfurique aucun gaz carboné; c'est l'acide sulfureux qui se forme dans ces circonstances.

Pour obtenir une notable proportion d'éther, il convient d'opérer, quelle que soit la température, sur un mélange contenant un excès d'alcool et peu d'acide sulfurique. Si l'acide sulfurique se trouve en excès, alors il pourra exercer une action décomposante sur l'alcool, ou bien l'alcool le décomposera, en se détruisant lui-même. Si l'on voulait pousser cette précaution trop loin, c'est-à-dire si l'on mettait très-peu d'acide et beaucoup d'alcool, alors l'action serait plus longue, et il faudrait aussi élever un peu plus la température. De sorte qu'il s'agit de déterminer les proportions d'acide et d'alcool pouvant, à une température donnée, former, après un temps court, de l'éther, sans que l'alcool ni l'acide soient détruits.

La formation du gaz oléfiant n'a lieu, même en se plaçant dans les meilleures conditions, qu'à des températures un peu élevées. On n'obtient pas de gaz oléfiant à toutes les températures où l'éther se produit. Pour que la production de ce gaz ait lieu, il ne faut pas nécessairement que l'acide soit très-concentré : avec des acides étendus on peut l'obtenir, pourvu que la température soit élevée et l'action prolongée, et enfin que l'acide sulfurique se trouve en grand excès par rapport à l'alcool.

4°. J'ai examiné la production de l'éther entre 100 et 200 degrés, avec des mélanges compris entre l'acide monohydraté et l'eau contenant un demi pour 100 d'acide. En variant les proportions, maintenant l'action pendant un temps plus ou moins long, à des températures diverses, je suis arrivé à obtenir de l'éther avec tous ces acides et à toutes les températures. Souvent, après l'action, le liquide dans le tube se trouvait divisé en deux couches : la supé-

rieure était de l'éther, l'inférieure contenait de l'alcool, de l'éther, de l'eau, de l'acide sulfurique et de l'acide sulfovinique dans des proportions différentes, suivant les mélanges, la température et la durée de l'action. La formation de la couche éthérée indique déjà l'accomplissement plus ou moins complet de la réaction : aussi vais-je me servir de ce caractère pour donner dès à présent une idée de ces phénomènes, renvoyant plus loin pour les détails.

A la température de 100 degrés, je n'ai pas obtenu de couche d'éther, quoiqu'il s'en soit beaucoup formé.

A la température de 120 degrés, on n'obtient de couche éthérée qu'avec l'acide sulfurique monohydraté mêlé à l'alcool dans certaines proportions. A cette température, l'éther cesse de se former quand on fait intervenir de l'eau contenant entre 5 et 3 pour 100 d'acide. Je parle seulement du cas que j'ai examiné, c'est-à-dire après dix heures et demie d'action, car en la prolongeant il est très-probable que l'on arriverait à obtenir une couche d'éther avec des acides plus ou moins étendus d'eau, et que de plus on produirait de l'éther même avec de l'eau contenant 1 ou $\frac{1}{2}$ pour 100 d'acide.

A la température de 150 degrés, après que l'action a duré dix heures, la couche éthérée cesse de se former à partir de l'acide sulfurique étendu de six fois son poids d'eau; quand on fait usage des acides plus étendus, on obtient de l'éther en petite quantité jusqu'à ce qu'on fasse intervenir de l'eau contenant 1 pour 100 d'acide; dans ce dernier cas, il ne se forme pas d'éther dans les circonstances présentes.

A la température de 170 degrés, après une action prolongée pendant dix heures et demie, il n'y a plus de couche éthérée à partir de l'eau contenant 5 pour 100 d'acide; l'éther se forme néanmoins en plus ou moins grande quantité avec de l'eau contenant 5, 3, 2 et même 1 pour 100 d'acide.

Enfin, à la température de 200 degrés l'acide sulfurique, quelle que soit la proportion d'eau qui l'accompagne, produit, au bout de douze heures ou en moins de temps, une couche d'éther plus ou moins considérable.

Les résultats numériques que j'ai obtenus peuvent sembler peu concordants, même quand on les prend à la même température et dans des mélanges chauffés dans le même bain, placés par conséquent dans les mêmes conditions de température et de temps. Mais si l'on se rappelle les conditions particulières où ces réactions ont lieu, on comprendra qu'elles ne puissent s'accorder entre elles d'une manière mathématique. Du reste, ce degré de précision n'est point nécessaire dans des expériences où l'on ne désire pas mesurer les phénomènes, mais bien connaître leur marche, et, sous ce rapport, je crois en avoir déduit des conséquences qui pourront plus tard, si l'on reprend ces expériences, servir de guide pour arriver à des résultats plus rigoureux.

Je suis convaincu qu'en se plaçant dans des conditions convenables, en variant les expériences, tenant compte de la température, de la concentration de l'acide, de la durée de l'action et des proportions du mélange, on arrivera à des résultats très-précis qui permettront de construire des tables dans lesquelles tous les nombres seront proportionnels; mais, pour prévoir cet avenir, il fallait connaître avant tout les circonstances qui font varier l'action; c'est à ce résultat que conduit ce travail. J'avais l'intention de pousser plus loin cette étude; malheureusement des circonstances particulières m'en ont empêché. Pour le bien faire, il faudrait que les mélanges que l'on examine fussent placés tous dans le même bain, pour que tous les tubes se trouvent portés à la même température et pendant le même temps; il faudrait de plus que les tubes fussent en contact direct avec l'huile, de manière qu'ils pussent tous recevoir en même temps l'impression de la chaleur. L'élimination complète des canons de fusil, et leur remplacement par des

tubes de tôle, présente, outre les avantages que nous venons d'énumérer, celui de pouvoir opérer sur beaucoup de tubes à la fois; mais d'un autre côté ils présentent des inconvénients très-sérieux. Presque toujours l'explosion d'un des tubes cause l'explosion de quelques autres, et l'huile est projetée.

Acide sulfovinique. — Parmi les produits capables de se former par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, l'acide sulfoviniqne, par le rôle qu'on lui fait jouer dans les phénomènes de l'éthérification, méritait un examen particulier. Pour constater sa présence, j'ai mis seulement à profit la formation du sulfovinate de baryte, et si ce caractère, dans le cas où il donne des résultats affirmatifs, peut inspirer quelque confiance, nul doute que la facilité de son emploi ne détermine les chimistes à s'en servir. Pour déceler l'acide sulfovinique, on met dans la liqueur que l'on examine un excès de carbonate de baryte pur, et l'on fait bouillir : par l'ébullition, la bicarbonate de baryte qui aurait pu se former se décompose. Il ne faut pas faire bouillir la liqueur pendant très-longtemps, car on sait que les sulfovinates se décomposent dans ces circonstances. Comme on emploie un excès de carbonate de baryte et que le sulfovinate ne se décompose que par une ébullition prolongée, en laissant toujours dans la liqueur un sel soluble de baryte, le parathionate de M. Regnault (1), on peut espérer d'arriver à déceler de petites quantités d'acide sulfovinique en employant convenablement ce procédé. Cependant quand on obtient des résultats négatifs, on reste toujours dans le doute, car une très-petite quantité d'acide sulfovinique peut y avoir existé et s'être décomposée par l'ébullition que nécessairement on doit faire subir à la liqueur pour détruire le bicarbonate de baryte. Une autre précaution que l'on devra toujours prendre pour se pré-

(1) GERHARDT, *Traité de Chimie organique,* tome II, pages 294 et 296.

munir contre des erreurs, c'est de diviser la liqueur, après l'avoir fait bouillir avec le carbonate de baryte, en deux parties: dans l'une on ajoute de l'acide sulfurique pour y déceler le sulfovinate soluble, et on fait bouillir l'autre pour s'assurer que tout le bicarbonate de baryte a été décomposé par la chaleur.

Malgré tous ces inconvénients, ce procédé me paraît encore le meilleur et le plus expéditif de tous ceux qu'on peut mettre en pratique.

Quoi qu'il en soit voici les conclusions que je crois pouvoir tirer des expériences qui m'ont démontré la présence de l'acide sulfovinique.

1°. J'ai trouvé, dans l'immense majorité des cas, de l'acide sulfovinique en plus ou moins grande quantité. C'est seulement dans les expériences où de l'acide très-étendu déterminait la formation de l'éther, que l'acide sulfovinique n'a pas pu être constaté.

L'acide sulfovinique, là où il se forme, paraît se former en raison directe de la quantité d'acide sulfurique que l'on fait intervenir pour déterminer l'éthérification de l'alcool.

Si l'on considère les propriétés des corps qui se trouvent mêlés dans ces circonstances, on verra que l'influence des proportions d'eau, d'alcool et d'acide sulfurique peut facilement se prévoir. L'eau tend à décomposer l'acide sulfovinique; plus il y en aura, moins il devra se former de ce dernier. L'acide sulfovinique ou l'acide sulfurique et l'alcool produisent de l'éther; enfin l'éther, en présence de l'acide sulfurique, donne de l'acide sulfovinique. Si l'on met beaucoup d'acide sulfurique et peu d'alcool, même en supposant que dans le premier moment tout cet acide puisse se convertir en éther, de l'acide sulfovinique ne tardera pas à se former par l'action de l'acide sulfurique sur l'éther. Si l'eau et l'alcool se trouvent en excès, et que l'on emploie une petite quantité d'acide, alors l'acide sulfovinique se formera en très-petite quantité. Si l'on emploie beaucoup

d'alcool et très-peu d'acide même concentré, la masse d'éther sera assez grande pour empêcher ou contre-balancer l'action de l'acide sulfurique ; car on sait que dans cette réaction l'influence des masses doit être prise en considération. Ainsi quand on fait réagir l'acide sulfurique sur l'éther, une grande partie de l'éther reste inaltérée.

Je crois que les résultats que j'ai obtenus sur la présence des éthers iodhydriques, bromhydriques et chlorhydriques, dans les éthérifications déterminées par les acides correspondants, viennent à l'appui de la formation et de la persistance des petites quantités d'acide sulfovinique lors de l'éthérification par l'acide sulfurique.

Action de l'acide sulfurique sur l'alcool à la température de 100 *degrés.*

		Alcool.
	gr	gr
Acide sulfurique concentré.	23,79	4,31
	10,674	9,466
	7,338	11,66
	5,00	12,2

Ces mélanges ont été maintenus à 100 degrés pendant quatorze heures ; au bout de ce temps, j'ai laissé le bain-marie plein d'eau en ébullition et le fourneau chargé de charbon de Paris. Le lendemain matin l'eau était encore tiède, et le bain avait perdu plus de la moitié de son eau. De sorte qu'en supposant qu'il ne se soit maintenu en ébullition que pendant la moitié du temps que je ne l'ai pas surveillé (de 9 heures du soir à 7 heures du matin), il résulte que les mélanges ont été maintenus à la température de l'eau en ébullition pour le moins pendant dix-neuf heures.

Dans aucun de ces tubes, il n'y avait de couche éthérée. Le mélange était coloré en brun dans les deux premiers tubes, et la coloration était plus considérable dans le premier que dans le second. Les mélanges contenus dans les deux derniers tubes étaient tout à fait incolores.

A l'ouverture de ces quatre tubes, il n'y a pas eu de dégagement de gaz. Dans le premier tube, l'odeur de l'acide sulfureux se faisait vivement sentir, et je n'ai pas pu distinguer la moindre trace d'éther. Dans les autres trois il n'y avait point de gaz sulfureux, et ils contenaient des quantités variables d'éther. C'était dans le second qu'il y en avait le moins, et dans le quatrième la proportion d'éther était plus considérable que dans les autres.

Acide sulfurique étendu de son poids d'eau. — $4^{gr},82$ de cet acide ont été mélangés avec $13^{gr},38$ d'alcool, et le mélange, placé dans les mêmes circonstances que les précédents, de sorte qu'on peut dire qu'il a été maintenu à 100 degrés pendant dix-neuf heures. Au bout de ce temps, la liqueur était tout à fait incolore et homogène. A l'ouverture du tube, il n'y a pas eu de gaz, et la liqueur contenait de faibles proportions d'éther.

Acide sulfurique normal. — $11^{gr},030$ de cet acide, mélangés à $6^{gr},68$ d'alcool, ont été maintenus à 100 degrés pendant dix-neuf heures. Au bout de ce temps, le liquide, incolore, homogène, ne contenait pas d'éther. Il est très-probable qu'en prolongeant l'action pendant plus de temps on arriverait à produire de l'éther.

Il résulte de ces expériences :

1°. Qu'à 100 degrés l'acide sulfurique en réagissant sur l'alcool produit de l'éther;

2°. Que la quantité d'éther est d'autant plus grande, pour la même durée d'action, que l'acide est plus concentré, et qu'il se trouve mêlé à une plus grande quantité d'alcool.

Pour déterminer approximativement la quantité d'éther existant dans chacun de ces mélanges, j'ai soumis la liqueur à la distillation, j'ai noté le degré auquel commence l'ébullition, et j'ai recueilli le produit qui distille jusqu'à 70 degrés. Plus l'ébullition s'établit à une basse température, plus il passe de liquide avant 70 degrés, plus, par conséquent, la liqueur renferme d'éther.

Action de l'acide sulfurique sur l'alcool à la température de 120 degrés.

	Ac. sulf. concentré.	Alcool.
	cc	cc
1.	4,6	21,0
2.	8,0	15,3
3.	7,6	13,9
4.	7,1	10,4
5.	6,9	13,9
6.	7,9	10,5
7.	11,7	13,5
8.	11,5	13,8
9.	7,0	13,4
10.	10,4	12,5
11.	11,6	13,5
12.	4,3	14,7

Tous ces tubes ont été chauffés pendant onze heures dans le même bain.

Les nos 1 et 5 contenaient une couche éthérée qui était de 1cc,7 dans le no 5, et de près de 0cc,3 dans le no 1. Le liquide contenu dans ces tubes était parfaitement incolore.

Dans aucun des autres tubes il n'y avait de couche d'éther.

A l'exception du no 12, qui était presque incolore, tous les autres présentaient une coloration plus ou moins forte, pouvant être assez intense pour rendre le liquide opaque. Cette coloration, rouge par transparence, présentait une couleur vert-pomme par réflexion. Elle était peu intense dans les nos 2, 3, 4 et 9. Parmi ceux-ci, c'était le no 4 qui était le plus coloré.

A l'ouverture de tous ces tubes, il n'y a pas eu de dégagement de gaz; une odeur sulfureuse, d'autant plus pénétrante que la coloration était plus forte, s'est fait sentir, et dans tous on a constaté des quantités plus ou moins grandes d'éther. C'est dans les tubes les moins colorés que l'éther appa-

raît en plus forte proportion. Dans le n° 12 il y avait beaucoup d'éther et point d'acide sulfureux.

	cc	Alcool. cc	
Acide sulfurique étendu de son poids d'eau.	7,7	15,5	13.
	18,2	5,5	14.
Acide sulfurique étendu de deux fois son poids d'eau.	8,2	19,2	15.
Acide sulfurique étendu de trois fois son poids d'eau.	20,0	5,6	16.
	11,0	14,5	17.
Acide sulfurique étendu de six fois son poids d'eau.	11,9	13,5	18.
	19,6	7,7	19.
Eau contenant 10 pour 100 d'acide.	8,2	15,5	20.
Eau contenant 5 pour 100 d'acide	10,0	16,9	21.

L'eau contenant 3 pour 100 d'acide mêlée à de l'alcool ne produit pas d'éther dans ces circonstances.

Tous les tubes de 13 à 21 ont été chauffés pendant dix heures et demie dans le même bain. Dans tous ces tubes il y avait de l'éther, et, à leur ouverture, il n'y a point eu de dégagement de gaz. Le n° 21 ne contenait que des traces douteuses d'éther. J'ai constaté dans tous la formation d'une quantité plus ou moins notable d'acide sulfovinique. Quelquefois la quantité de sulfovinate de baryte est assez considérable pour produire, par l'addition de l'acide sulfurique, un véritable précipité, tandis que dans d'autres cas il ne se produit qu'un louche.

Il résulte de ces expériences :

1°. Qu'à la température de 120 degrés il n'y a jamais de production de gaz carbonés, quelles que soient les proportions dans lesquelles se trouvent mêlés l'acide sulfurique et l'alcool;

2°. Que l'acide sulfurique concentré ou étendu d'eau peut, à la température de 120 degrés, éthérifier des quan-

tités plus ou moins considérables d'alcool, suivant la durée de l'action, la concentration de l'acide et les proportions du mélange;

3°. L'acide sulfovinique se forme toujours dans ces circonstances dans des proportions plus ou moins considérables, proportions qui sont déterminées par la concentration de l'acide et par la quantité de l'alcool qui intervient dans la réaction.

Action de l'acide sulfurique sur l'alcool à la température de 150 degrés maintenue pendant dix heures.

		Alcool.	Éther produit.	Acide sulfoviniq.
	cc	cc	cc	
Acide sulfurique étendu de son poids d'eau.	7,0	16,8	9,5	Traces.
	10,8	13,2	2,5	Id.
	6,1	15,6	9,0	Id.
Acide sulfurique étendu de deux fois son poids d'eau.	13,0	15,1	4,0	Traces.
	7,0	18,4	11,0	Id.
	6,4	15,3	9,0	Id.
	6,1	17,5	11,0	Id.
Acide sulfurique étendu de trois fois son poids d'eau.	10,8	16,4	5,0	Traces.

Pour connaître les véritables proportions d'éther il aurait fallu l'obtenir pur et sec, par des distillations fractionnées, et enfin en le rectifiant au moyen du chlorure de calcium. Quoique ce procédé soit encore sujet à des erreurs inévitables, c'est cependant celui que l'on devrait employer si l'on voulait donner à ces expériences plus de rigueur. Je n'avais pas cette prétention, et j'ai simplement mesuré l'éther dans une burette graduée, en versant d'abord tout le contenu du tube dans un entonnoir à robinet, et en le faisant couler dans la burette, après que la couche éthérée se fut formée; de cette manière on réussit à faire arriver la couche éthérée à la partie supérieure du vase qui doit

servir à la mesurer. Ce procédé présente les inconvénients résultant des solubilités de l'éther dans l'eau, et de l'eau dans l'éther; suivant que l'un ou l'autre de ces deux corps domine, on aura plus ou moins de la quantité réelle d'éther. La perte sera d'autant plus considérable qu'il restera un peu plus d'alcool inaltéré, car on sait que ce composé augmente la solubilité de l'éther dans l'eau.

		Alcool.	Ac. sulfovinique.
Acide sulfurique étendu de six fois son poids d'eau.	11,6	13,3	Traces.
	8,5	12,2	Traces.

Quoi qu'il n'y eût pas de couche d'éther, la production de ce corps était si considérable, que je ne doute pas qu'en prolongeant un peu plus l'action, on n'arrive à produire l'éthérification complète de l'alcool. Ce sera la dernière fois que je ferai cette remarque. Je dirai, une fois pour toutes, que je crois pouvoir affirmer, d'après mes expériences, que toutes les fois qu'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, en certaines proportions susceptibles de former une petite quantité d'éther à une température donnée, viendra à être soumis pendant un temps plus considérable à la même température, on doit s'attendre à obtenir l'éthérification complète de l'alcool.

		cc	Alcool. cc	
Eau contenant	10 p. 100 d'acide.	10,1	12,5	L'éther et l'acide sulfovinique existaient dans tous ces mélanges, dans des proportions qui allaient en diminuant, à mesure que l'acide était plus étendu.
		10,0	12,5	
	5 p. 100 d'acide.	11,2	16,7	
		11,5	14,3	
		12,7	16,9	
	3 p. 100 d'acide.	11,6	14,7	
		14,0	9,6	
		12,2	15,0	
	2 p. 100 d'acide.	9,7	12,1	Traces d'éther à peine sensibles.
	1 p. 100 d'acide.	10,1	10,8	Point d'éther.

Action de l'acide sulfurique à la température de 170 degrés pendant dix heures et demie.

		Alcool.	Éther.	Acide sulfovinique.
	cc	cc	cc	
Étendu de son poids d'eau.	7,4	14,3	7,0..................	Traces.
	11,4	9,7	1,5. Gaz oléfiant.	
	4,1	18,6	12,7..................	Id. peu sensib.
	17,0	7,4	Pas de couche. Liq. colorée.	Gaz oléfiant.
Étendu de deux fois son poids d'eau.	8,6	12,8	5,0..................	Traces.
	12,5	10,0	2,0..................	Traces.
	5,8	17,5	11,0..................	Un louche.
	14,6	10,4	0,5. Gaz oléfiant.	
Étendu de trois fois son poids d'eau.	12,2	13,2	6,5..................	Traces.
	8,0	13,0	8,0..................	Traces.
Étendu de six fois son poids d'eau.	13,4	15,1	7,0..................	Id. peu sensib.
	12,5	16,3	9,0..................	Id.
	12,5	14,8	7,5..................	Id.
	8,9	14,1	7,0..................	Id.
Eau contenant 10 p. 100 d'ac.	8,9	15,5	4,5..................	Tr. à peine sens
	6,5	13,2	4,0..................	Id.
Eau contenant 5 p. 100 d'ac.	12,7	12,7..........................		Id.
	12,0	12,0..........................		Id.
Eau contenant 3 p. 100 d'ac.	14,4	10,7..........................		Id.
Eau contenant 2 p. 100 d'ac.	7,7	11,7..........................		Id.
	10,7	12,9..........................		Point.
Eau contenant 1 p. 100 d'ac.	9,0	12,0..........................		Id.

A partir de l'eau contenant 5 pour 100 d'acide, la couche éthérée cesse de se former, et la quantité d'éther va en décroissant à mesure que l'acide devient plus étendu; ainsi, dans l'eau contenant 1 pour 100 d'acide, la quantité d'éther est très-petite.

Quand on traite la liqueur par le carbonate de baryte, comme nous l'avons dit, pour y déceler l'acide sulfovinique, il arrive qu'on n'a souvent qu'un louche par l'acide sulfurique, tandis que d'autres fois c'est un véritable précipité qui prend naissance; c'est lorsque le *louche* se forme, que nous concluons à des traces à peine sensibles d'acide sulfovinique.

Tubes chauffés à 200 degrés.

		Alcool.	Éther.	
Acide sulfurique étendu de deux fois son poids d'eau. (11 heures.)	13,4 cc	14,4 cc	près de 6cc	Liqueurs fortement colorées en jaune; des gaz dans les deux, surtout dans le premier.
	7,4	17,0	près de 11cc	
		Alcool.	Éther.	
Acide étendu de trois fois son poids d'eau. (11 h.)	8,5 cc	18,8 cc	8,0 cc	Acide sulfovinique.
Acide étendu de six fois son poids d'eau. (10 heures.)	14,1	12,4	3,5...........	Acide sulfovinique.
	11,1	12,3	3,0	»
	18,5	5,4	de l'éther sans couche.	Gaz oléfiant.
	7,6	18,3	10,0...........	Acide sulfovinique.
Eau contenant 10 p 100 d'acide sulfurique. (8 heures.)	16,2	7,7	7,5...........	Traces d'ac. sulfov.
	6,3	13,7	9,0...........	Id.
	9,0	15,7	8,0...........	Id.
	11,0	13,9	6,0...........	Id.
Eau contenant 5 p. 100 d'acide sulfurique. (8 heures.)	5,3	15,0	9,5...........	Id.
	11,8	12,5	5,5...........	Id.
	15,4	4,0	Pas de couche; liqueur incolore, odeur éthérée; pas de gaz, ni d'acide sulfoviniq.	
	7,5	15,7	10,0...........	Pas d'acide.
Eau contenant 3 p. 100 d'acide. (12 heures.)	10,1	12,0	5,0	Traces très-peu sensibles d'acide sulfovinique de nature à laisser dans le doute.
	13,4	15,3	6,5	
	10,2	20,7	10,5	
	16,7	6,8	Pas de couche, beaucoup d'éther, pas de gaz, incolore.	

Eau contenant 2 p. 100 d'acide (12 heures.)	8,2	10,3	3,5	Traces à peine sensibles d'acide sulfovinique.
	9,8	11,8	3,0...........	Id.
	8,6	11,6	5,0...........	Id.
	13,9	12,6	1,0...........	Id.
Eau contenant 1 p. 100 d'acide. (12 heures.)	8,3	10,9	3,5....	Pas d'acide.
	12,6	15,2	4,5...........	Id.
	12,8	11,8	2,0...........	Id.
Eau contenant $\frac{1}{2}$ p. 100 d'acide. (24 heures.)	13,9	13,0	3,0...........	Pas d'acide.
	12,6	10,3	1,5...........	Id.
	13,5	12,9	2,0...........	Id.
	9,5	9,6	1,0...........	Id.

On voit que dans un grand nombre de cas je n'ai obtenu que des traces d'acide sulfovinique et dans d'autres point du tout.

L'eau contenant $\frac{1}{2}$ pour 100 d'acide sulfurique produit déjà au bout de douze heures une couche d'éther, et c'est seulement pour l'augmenter que j'ai chauffé pendant vingt-quatre heures.

Action des sulfates métalliques sur l'alcool.

L'action des sulfates métalliques sur l'alcool n'avait jamais été essayée. J'ai été conduit à cette étude par les mêmes idées qui m'ont guidé lorsque j'ai fait agir l'acide chlorhydrique sur l'alcool. Voici en résumé la théorie qui m'a mis sur cette voie. Les sulfates, en général, doivent être considérés comme une combinaison d'un groupe qui reste toujours fixe et d'un élément qui, en changeant, constitue l'espèce. Ainsi la formule générale des sulfates $S^2 (M)^2 O^8$ indique que c'est seulement le métal qui est susceptible d'être remplacé par un métal proprement dit ou par un composé jouant le rôle d'un métal. Tous les sulfates métalliques ont des caractères communs qui appartiennent au genre et qu'on peut toujours retrouver, avec plus ou moins de complication, si l'on fait une étude attentive de chacune

des espèces. Si l'acide sulfurique, c'est-à-dire le sulfate d'hydrogène, en réagissant sur l'alcool produit de l'éther, il était probable que d'autres sulfates pourraient exercer aussi la même action. J'ai dit comment, en considérant l'action des chlorures métalliques proprement dits sur l'alcool, j'ai été conduit à examiner l'action du chlorure d'hydrogène. Ici c'est le contraire : je suis parti de l'action du sel d'hydrogène pour arriver aux sels métalliques proprement dits.

Les sulfates qui m'ont servi dans mes expériences étaient purs, cristallisés et non séchés. L'alcool marquait 98 degrés de l'alcoomètre de Gay-Lussac. L'alcool et les sulfates ont été mêlés dans les proportions de 15 grammes de chacun. Dans toutes ces expériences la température a été maintenue au même point à peu près, pendant sept à huit heures. Tous ces mélanges ont été mis dans des tubes scellés à la lampe et introduits dans un canon de fusil. Après l'action, les sulfates qui n'avaient pas été décomposés se dissolvaient dans l'eau avec plus ou moins de difficulté par une ébullition prolongée. On comprend la peine que l'on éprouve à les dissoudre dans l'eau, si l'on considère qu'après l'éthérification ils restent anhydres, ayant perdu leur eau par l'action combinée de la température et de l'alcool.

Comme lorsqu'il s'est agi des chlorures métalliques, on verra ici qu'on peut diviser les sulfates en deux groupes, en les considérant à des températures variables et inférieures à 300 degrés : sulfates qui restent inaltérés après avoir éthérifié l'alcool ; sulfates, au contraire, qui se décomposent.

Sulfate de magnésie. — Mélangé avec de l'alcool et maintenu à 240 degrés, il détermine la formation de l'éther, sans que la production de ce corps soit accompagnée d'autres produits accessoires. La quantité d'éther produite est peu considérable ; c'est le sulfate qui en produit le moins. Par une ébullition prolongée, le sulfate de magnésie, qui

reste dans le tube après la réaction, se dissout complétement dans l'eau.

Sulfate de protoxyde de manganèse. — Mélangé avec de l'alcool et soumis à une température de 240 degrés, il donne naissance à de l'éther, sans se décomposer lui-même et sans qu'il y ait de dégagement de gaz. Le sulfate qui a servi dans cette expérience se dissout, après l'action, complétement dans l'eau.

Sulfate de protoxyde de fer. — Chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, il détermine la formation de l'éther, sans production de gaz et sans s'altérer dans sa composition. Après l'action, il se dissout complétement dans l'eau par une ébullition prolongée.

Les *sulfates de zinc*, de *cadmium* et de *cobalt*, placés dans les mêmes conditions que les précédents, produisent les mêmes résultats. Ils n'éprouvent pas non plus d'altération, et ils peuvent, après l'action, se dissoudre complétement dans l'eau.

Le *sulfate d'urane*, chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, produit de l'éther. A l'ouverture du tube il n'y a pas de dégagement de gaz. Parmi les sulfates qui ne se décomposent pas dans ces conditions, c'est le sulfate d'urane qui détermine la formation de la plus grande quantité d'éther; cette quantité est si considérable, qu'en ajoutant un peu d'eau au liquide contenu dans le tube, après la réaction, une couche d'éther se sépare et vient gagner la surface. Après cette action, le sulfate d'urane reste amorphe et se dissout complétement dans l'eau par une ébullition prolongée.

Le *sulfate de nickel*, chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, produit de l'éther. Après cette action, le sulfate se trouve en partie converti en sous-sulfate insoluble dans l'eau.

J'ai obtenu le même sous-sulfate en faisant réagir l'eau simplement sur le sulfate de nickel, le mélange ayant été

introduit dans un tube scellé à la lampe et maintenu pendant huit heures à la température de 260 degrés.

Le *sulfate de cuivre,* chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, produit de l'éther, accompagné d'une grande quantité de gaz. Le sulfate lui-même se décompose, et il se trouve réduit en partie à l'état métallique sous forme de petites paillettes.

Le *sulfate d'alumine,* chauffé à 200 degrés avec de l'alcool, détermine l'éthérification complète de ce corps. Le liquide se trouve partagé en deux couches parfaitement limpides : l'une, supérieure, qui renferme l'éther; l'autre, inférieure, composée d'eau, tenant en dissolution du sulfate d'alumine. La partie solide, fortement tassée au fond du tube, est presque homogène, et consiste en sulfate d'alumine très-bien cristallisé en aiguilles soyeuses nacrées et partant d'un centre commun. Sur un des côtés du fond du tube, on aperçoit un peu de sous-sulfate d'alumine blanc et d'un aspect cristallin. A l'ouverture du tube, l'éther s'échappe avec violence, sans dégagement de gaz; il possède une odeur très-agréable, sans arrière-goût sulfureux ni d'huile de vin. Le sulfate d'alumine, après cette action, se dissout presque complétement dans l'eau, en laissant un léger résidu blanc et insoluble de sous-sulfate.

Le sulfate d'alumine, chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, produit les mêmes résultats qu'à 200 degrés, sans que la formation de l'éther soit accompagnée de gaz.

Les sulfates d'*ammoniaque,* de *potasse,* de *soude* et de *chaux,* chauffés à 240 degrés avec de l'alcool, ne m'ont donné aucun résultat positif. Il est probable, cependant, que le sulfate d'ammoniaque, chauffé à une température plus élevée, produira de l'éther, et peut-être il se formera là, parmi les produits de la réaction, des sulfates, des ammoniaques éthyliques.

Le *sulfate de peroxyde de fer,* chauffé à 240 degrés

avec de l'alcool, produit de l'éther en se décomposant lui-même. A l'ouverture du tube, une grande quantité de gaz se dégage. L'éther possède une odeur très-désagréable. Parmi ces gaz, la présence de l'acide sulfureux est bien facile à reconnaître.

L'*alun de potasse,* chauffé à 200 degrés avec de l'alcool, l'éthérifie complétement. Le liquide se trouve divisé en deux couches limpides : l'une supérieure, très-considérable, qui est de l'éther parfaitement pur, sans arrière-goût sulfureux ni d'huile de vin ; la couche inférieure consiste en une dissolution aqueuse d'alun. Le résidu solide se trouve aussi divisé en deux parties, l'une supérieure cristallisée, l'autre inférieure amorphe, blanche. La production d'éther n'est point accompagnée de gaz, mais l'alun se trouve en partie décomposé ; car lorsqu'on vient à faire bouillir avec de l'eau la partie solide, il reste une petite quantité de sous-sulfate d'alumine insoluble.

Si, au lieu de chauffer à 200 degrés, on élève la température à 240, et qu'on la maintienne de huit à dix heures, alors l'altération de l'alun est plus profonde, et son action sur l'alcool plus énergique. Le liquide se présente divisé en deux couches limpides, et l'alun reste sous forme d'un magma blanc amorphe.

A l'ouverture du tube, des gaz se dégagent avec violence, et l'éther possède une odeur désagréable, légèrement sulfureuse. Le résidu solide, bouilli avec de l'eau, se dissout en partie en laissant une quantité de sous-sulfate d'alumine plus grande que lorsque la température du mélange se trouve portée seulement à 200 degrés.

Le sulfate d'alumine seul, chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, ne produit pas de gaz. L'alun d'ammoniaque, chauffé aussi à 240 degrés, n'en produit pas non plus. Il est curieux de voir l'alun de potasse qui, en définitive, n'exerce une action sur l'alcool que par son sulfate d'alumine, produire une action plus énergique que le sulfate d'alumine

lui-même, et que le sulfate d'alumine combiné au sulfate d'ammoniaque.

Il est très-probable que l'alun de potasse exerce une action sur l'alcool à une température inférieure à 200 degrés, et qu'à cette température, ou bien le sel ne sera pas décomposé, ou bien la quantité de sous-sulfate formée sera presque insignifiante.

L'*alun d'ammoniaque*, chauffé à 200 degrés avec de l'alcool, l'éthérifie complétement. Le liquide se présente divisé en deux couches : la supérieure consistant en éther parfaitement pur; l'inférieure, un peu louche, est une dissolution aqueuse d'alun, qui se prend en masse aussitôt qu'on vient à la transvaser. La partie solide se trouve composée de deux portions distinctes, l'une supérieure cristallisée, l'autre inférieure amorphe, blanche. A l'ouverture du tube, il n'y a pas de dégagement de gaz. La partie solide se dissout presque complétement dans l'eau, en laissant un résidu blanc de sous-sulfate d'alumine.

L'*alun d'ammoniaque*, chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, produit les mêmes effets que lorsqu'on le chauffe seulement à 200 degrés; le résidu insoluble de sous-sulfate d'alumine n'est pas très-sensiblement augmenté; à l'ouverture du tube, il n'y a pas de dégagement de gaz, et l'éther possède une odeur qui n'a rien de désagréable.

L'*alun de fer*, chauffé à 240 degrés avec de l'alcool, l'éthérifie complétement. Le liquide se présente divisé en deux couches; l'une supérieure, consistant en éther; l'autre inférieure, brune, contenant de l'alun de fer en dissolution dans l'eau. A l'ouverture du tube, des gaz se dégagent en assez grande quantité pour produire une forte explosion. Le résidu solide se compose d'une partie soluble dans l'eau, qui est de l'alun de fer indécomposé et mélangé de sulfate de potasse, et d'une partie insoluble dans l'eau, jaune-rougeâtre, qui est du sous-sulfate de fer.

L'*alun de chrome*, chauffé à 240 degrés ou seulement à

200 degrés avec de l'alcool, l'éthérifie complétement. Le liquide se présente divisé en deux couches: l'une supérieure, limpide; l'autre inférieure, contenant de l'alun en dissolution aqueuse. L'alun contenu dans cette eau cristallise au bout de quelques jours, quand on le place dans un flacon à fond plat. A l'ouverture du tube il n'y a point de dégagement de gaz, et l'éther possède une odeur très-agréable. La partie solide, poisseuse, collée aux parois du tube et s'attachant fortement à la baguette que l'on introduit pour la retirer, se dissout presque complétement dans l'eau, en laissant un résidu presque inappréciable, insoluble et d'une couleur verdâtre, qui est probablement un sous-sulfate de chrome. Ce résidu insoluble n'apparaît pas lorsqu'on porte la température seulement à 200 degrés: alors le tout se dissout dans l'eau.

Comment expliquer l'action des sulfates sur l'alcool? Quand le sulfate se trouve décomposé et que, par conséquent, il y a de l'acide sulfurique mis en liberté, il est évident qu'on doit attribuer à cet acide la formation de l'éther; de cette manière, il est vrai, on ne fait qu'éloigner la difficulté, car le mode d'action de l'acide sulfurique est encore aujourd'hui le sujet de plusieurs discussions.

Quand le sulfate reste indécomposé, si l'on ne veut pas admettre la possibilité qu'il se soit décomposé temporairement, alors il faut avoir recours à la force *catalytique,* et l'on dira que, sous l'influence de ces sulfates, l'alcool se trouve modifié moléculairement, et que par là il acquiert la propriété de se dédoubler en eau et en éther; il faut, bien entendu, supposer d'avance soit que la molécule de l'alcool devient double, soit que l'éther en sortant de l'alcool se double, car on sait aujourd'hui que 1 équivalent d'éther provient de 2 équivalents d'alcool.

On peut expliquer l'action des sulfates métalliques sur l'alcool d'une manière satisfaisante, en admettant qu'une quantité très-peu considérable d'acide sulfurique devient

libre pendant le cours de la réaction; cet acide enlevé au sulfate fait passer ce dernier composé à l'état de sous-sulfate. On conçoit qu'une très-petite quantité d'acide sulfurique puisse devenir libre, grâce à un déplacement opéré par l'eau ou par l'alcool, ou par les deux corps à la fois. Aussitôt que l'acide sulfurique devient libre, il s'ensuit la formation d'acide sulfovinique, qui réagit sur l'alcool ou qui se décompose par l'action de la chaleur, en donnant naissance à de l'acide sulfurique et à de l'éther. Si la quantité d'acide sulfurique déplacée est assez considérable, alors la formation de l'éther lui sera proportionnelle; mais si l'acide sulfurique ne peut être mis en liberté qu'en très-petite quantité, parce que l'oxyde avec lequel il est combiné le retient plus fortement et que par conséquent un sel basique, plus ou moins stable, ne peut pas se former, alors la production d'éther sera peu notable. Lorsque la température à laquelle se trouvera soumis le mélange décroîtra, et que tout sera rentré dans les conditions ordinaires, alors l'acide sulfurique libre se combinera de nouveau avec le sous-sulfate, pour reproduire le sel primitif, si toutefois celui-ci ne s'est pas aggloméré ou modifié par la température, et si par là il n'est pas devenu insoluble dans les acides. Dans ce dernier cas, le sous-sulfate restera libre et l'on pourra se convaincre de sa formation.

On peut encore admettre, mais ceci est moins probable, que le sulfate métallique produit en réagissant sur l'alcool un sulfovinate, de la même manière que l'acide sulfurique dans les mêmes circonstances produit de l'acide sulfovinique :

$$S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2 = \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix} \right\} S^2O^8 + 2HO;$$

$$S^2M^2O^8 + C^4H^6O^2 = \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ M \end{matrix} \right\} S^2O^8 + HO, MO.$$

L'oxyde métallique déplacé se combinerait avec le sel pour former un sous-sel. Le sulfovinate métallique réagirait

sur l'alcool pour donner naissance à de l'éther et à un sulfate acide, qui se combinerait avec le sous-sel pour reproduire le sel primitif, si toutefois le sous-sel pouvait être attaqué par le sulfate acide :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ M \end{matrix}\right\} S^2O^8 + \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2 + S^2MHO^8.$$

Quelle que soit l'explication que l'on adopte, il ne reste pas moins prouvé que les sulfates métalliques en réagissant sur l'alcool donnent naissance à de l'éther hydrique.

MÉMOIRE

Sur les produits de la transformation de la fécule et du ligneux sous l'influence des alcalis, du chlorure de zinc et des acides;

Par M. A. BÉCHAMP,
Professeur-adjoint à l'École supérieure de Pharmacie de Strasbourg.

INTRODUCTION.

1. J'ai été conduit à m'occuper de ces transformations à propos de la réduction de la fécule nitrique (xyloïdine) par l'action de certains sels ferreux. Lorsqu'on traite le dérivé nitrique de la fécule par le protochlorure de fer, il se dégage du bioxyde d'azote, le fer se peroxyde et la fécule se régénère : en effet, j'ai obtenu ainsi un produit qui possédait toutes les propriétés de la fécule ordinaire, mais qui était soluble dans l'eau.

2. Supposant à priori que la matière régénérée de la xyloïdine était une modification soluble de la fécule, j'ai dû naturellement, et avant de continuer mes recherches sur la xyloïdine, vérifier cette vue de l'esprit et rechercher s'il ne serait pas possible d'obtenir directement le même produit avec la fécule ordinaire.

Quelques-uns des résultats de cette étude ont déjà été communiqués à l'Académie et consignés dans une Note insé-

rée au *Compte rendu* de la séance du 2 octobre 1854. Après la présentation de cette Note, j'ai été assez heureux pour recevoir les conseils bienveillants de M. Biot et de M. Regnault. Ces conseils ont donné l'étendue d'un Mémoire à ce travail qui ne devait avoir que quelques pages.

3. *Fécule.*—Avant d'exposer mes résultats, je rappellerai en quelques mots ce que l'on sait des transformations de la fécule. Cette curieuse substance a été l'objet d'un grand nombre de travaux intéressants qu'il serait trop long d'analyser; les seules choses, si je ne me trompe, sur lesquelles les auteurs soient d'accord, sont les suivantes : 1° la fécule est insoluble dans l'eau froide; 2° dans l'eau chaude elle se transforme en empois (1); 3° sous l'influence de l'eau seule et d'une haute température (150 degrés) elle se transforme successivement en donnant des granules, de la dextrine et du sucre (2); 4° sous celle de la chaleur seule, par un grillage modéré, elle se transforme en dextrine (3); 5° sous l'influence de la diastase elle peut donner successivement des granules (4), de la dextrine et du sucre (5); 6° sous l'influence des acides étendus et d'une température convenable elle se transforme en dextrine (6) et en sucre (7); 7° sous l'influence des alcalis caustiques elle se gonfle énormément; 8° sous l'influence de l'acide sulfurique concentré elle devient soluble et se transforme en dextrine (8); sous celle

---

(1) *Voir* Dumas, *Traité de Chimie appliquée aux arts,* tome VI, page 81, la théorie de la formation de l'empois. On y verra que le phénomène tient à l'organisation de la fécule.

(2) Jacquelain, *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. LXXIII, p. 167.

(3) Payen, *Précis de Chimie industrielle,* page 352.

(4) Dumas, *Traité de Chimie appliquée aux arts,* tome VI, page 85.

(5) Payen et Persoz, *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. LIII, p. 73.

(6) Biot et Persoz, *Annales de Chimie et de Phys.,* 2e série, t. LII, p. 72.

(7) Kirchhoff, *Journal de Schweigger,* tome XIV; *Journal de Pharmacie,* tome II.

(8) Liebig, *Traité de Chimie organique,* tome III, page 7.

de l'acide nitrique fumant elle engendre la xyloïdine (1).

Mais il existe un certain nombre d'autres travaux, importants selon moi, dont les ouvrages de chimie récents ne font plus mention que pour mémoire. Les derniers ouvrages qui fassent de l'étude de l'amidon un chapitre important, sont les Traités de Berzelius, de M. Thenard et de M. Dumas. C'est dans ce dernier Traité que l'histoire de l'amidon est traitée avec le plus de soin et de détails circonstanciés.

De Saussure (2) a fait sur l'empois d'amidon des expériences très-intéressantes et très-curieuses, sur lesquelles je m'appuierai dans ce qui suivra. Il a obtenu par l'exposition de l'empois au contact de l'air :

1°. Une substance qu'il appelle *amidine,* intermédiaire, dit-il expressément, entre l'amidon et

2°. Une espèce de gomme qui a un grand rapport avec le principe gommeux de l'amidon torréfié;

3°. Une espèce de sucre semblable à celui que produit l'action de l'acide sulfurique étendu sous l'influence de la chaleur;

4°. Une substance qui se rapproche du ligneux par son insolubilité dans l'eau bouillante et dans les acides, et qu'il appelle *ligneux amylacé.*

Guérin-Varry (3) décrit, sous les noms d'*amidine,* d'*amidin* et d'*amidin tégumentaire,* certains composés qu'il produit par une ébullition prolongée de la fécule avec l'eau. Sauf l'interprétation, je crois que les résultats étaient exacts; ils seront expliqués plus loin, sans admettre l'hétérogénéité chimique de la fécule.

4. J'ai repris la plupart de ces expériences et en ai institué d'autres. Voici les résultats auxquels je suis parvenu :

---

(1) BRACONNOT, *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, tome LII, page 290.

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, tome XI, page 379.

(3) *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, tome LXI, page 66.

1°. Sous l'influence de dissolutions concentrées de potasse caustique ou de chlorure de zinc, la fécule se transforme en empois; par l'action de la chaleur, cet empois se liquéfie de plus en plus au point de traverser les filtres de papier. De ces dissolutions on retire de la fécule qui est insoluble dans l'eau et qui ne forme plus d'empois.

Si la formation de l'empois est due à un gonflement des grains de fécule, il est clair que la liquéfaction de cet empois doit être attribuée à la destruction de la cause qui détermine sa formation sous ces influences, savoir l'organisation. Je crois donc pouvoir dire que les dissolutions alcalines se bornent à désorganiser la fécule.

2°. La fécule à l'état d'empois se liquéfie brusquement sous l'influence de l'acide sulfurique étendu ou de la diastase et de la chaleur : le résultat de la liquéfaction a été appelé *dextrine*. Or, il est facile de démontrer que la fécule est encore insoluble après cette fluidification; il faut une certaine durée de l'action pour que le produit devienne définitivement soluble. En analysant le phénomène avec attention, je suis parvenu à saisir, 1° l'instant de la désorganisation où la fécule est encore insoluble; 2° son passage insensible à un état particulier identique à celui que fournit la réduction de la xyloïdine, produit que j'appelle *fécule soluble* (1), pour le distinguer de la fécule ordinaire; 3° son passage insensible de l'état de fécule soluble à un état moléculaire nouveau (dextrine de la plupart des auteurs); 4° enfin, la transformation de ce nouveau produit en amyline, substance non fermentescible qui en diffère notablement, et finalement en sucre.

3°. Sous l'influence spéciale de l'acide acétique mo-

---

(1) Ce produit se distingue de la dextrine de la plupart des auteurs par son action sur l'iode et sur la baryte (*voir* plus loin), il est identique avec la dextrine de M. Biot. J'ai préféré le nom de *fécule soluble* pour mieux marquer l'origine de cette substance et son analogie avec le ligneux soluble, corps optiquement inactif.



nohydraté, la fécule se modifie en conservant son apparence granuleuse et se transforme successivement en une modification qui peut fournir les granules de M. Jacquelain, et finalement en fécule soluble.

L'acide acétique ordinaire modifie la fécule plus rapidement que l'acide monohydraté et la transforme successivement en modification soluble et en dextrine.

4°. Les acides sulfurique et nitrique concentrés conduisent, suivant la durée de leur action à la température ordinaire, aux mêmes résultats.

5. En résumé, 1° la fécule peut être désorganisée et demeurer insoluble; 2° elle peut se transformer en une modification soluble; 3° elle peut engendrer au moins deux produits non fermentescibles, confondus jusqu'ici sous le nom de dextrine; 4° enfin elle peut se transformer en sucre.

6. L'analyse élémentaire ne saurait donner de renseignements sur la nature des changements survenus dans la fécule, excepté lorsque la transformation finale a été atteinte, que le sucre a été formé, car tous ces produits ont la même composition. Mais ces produits se distinguent par leur action sur la teinture d'iode et l'eau de baryte, et surtout par l'énergie différente avec laquelle leurs solutions font dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée, cette énergie allant en diminuant à mesure que la transformation avance.

7. *Ligneux*. — Le ligneux représenté par le papier ou par le coton a été étudié, sous le point de vue de ses modifications par les acides, par Braconnot d'abord, et ensuite par M. Payen. Braconnot (1) a fait voir que le ligneux pouvait engendrer une espèce de gomme, qu'on a confondue plus tard avec la dextrine, et enfin un sucre particulier. M. Payen a montré que, sous l'influence des acides éten-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XII, page 72.

dus, le coton ou le linge se désagrégeait en une matière pulvérulente de même composition.

8. Mes études sur l'amidon m'ont conduit à reprendre celle du ligneux sous le même point de vue, et je crois être arrivé à des résultats importants pour l'histoire de ce principe immédiat. Les acides concentrés, tels que le sulfurique et le chlorhydrique, dissolvent le coton après l'avoir transformé en une masse pultacée. Suivant la durée de l'action de l'acide sulfurique, on peut obtenir divers produits faciles à caractériser : 1° le ligneux désagrégé et dissous par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique peut en être séparé sous la forme d'une masse gélatineuse insoluble dans l'eau froide ou dans l'eau chaude; 2° le ligneux, sans perdre l'une de ses propriétés essentielles (1), peut être séparé de l'acide sulfurique concentré sous la forme d'une masse gélatineuse soluble dans l'eau froide : c'est ce produit, analogue à celui que j'ai appelé fécule soluble, sans me prononcer sur la nature de la solution, que je propose d'appeler *ligneux soluble ;* 3° le ligneux peut engendrer un deuxième produit soluble, une *dextrine* particulière, qui diffère de la dextrine de fécule par un pouvoir rotatoire beaucoup plus petit : je l'appelle *dextrine de ligneux;* 4° tous ces produits solubles peuvent se transformer en sucre sous l'influence de l'acide sulfurique étendu et de la chaleur, c'est-à-dire que le ligneux peut engendrer une série parallèle à celle de la fécule.

9. Mais ce qu'il y a de remarquable et de très-digne d'être noté, c'est que, tandis que le pouvoir rotatoire de la fécule soluble est *le plus grand* qui soit connu, le pouvoir rotatoire du ligneux soluble est *nul,* dans les limites de l'expérience; et ce qui n'est pas moins remarquable dans

(1) L'une des propriétés essentielles du ligneux est de bleuir par l'iode lorsqu'on l'a imprégné d'acide sulfurique à 2 équivalents d'eau : or tous les produits de désagrégation du ligneux jouissent de cette propriété jusqu'à leur transformation en dextrine.

l'histoire des pouvoirs rotatoires, le ligneux soluble, corps optiquement inactif, devient actif vers la droite en se transformant en dextrine et en sucre. L'inactivité paraît appartenir au ligneux insoluble lui-même; car une dissolution de coton dans l'acide chlorhydrique fumant, d'où l'eau sépare du ligneux insoluble sous forme gélatineuse, ne dévie pas le plan de polarisation.

10. Ce travail sera naturellement divisé en deux parties : 1° l'étude des transformations de la fécule; 2° l'étude des transformations du ligneux.

PREMIÈRE PARTIE.

DES MODIFICATIONS QUE LES ALCALIS, LE CHLORURE DE ZINC, LES ACIDES ÉTENDUS, LA DIASTASE ET LES ACIDES CONCENTRÉS FONT ÉPROUVER A LA FÉCULE.

Je me propose de démontrer : 1° que l'état naturel de la fécule est d'être insoluble; 2° que la fécule se modifie moléculairement d'une manière insensible en passant de l'état insoluble à un état où elle paraît soluble tout en conservant ses propriétés essentielles; 3° que la modification *soluble* est un principe particulier qui peut à son tour subir des transmutations insensibles en vertu desquelles sa solubilité devient plus parfaite, tandis qu'elle change de nature chimique; 4° qu'il paraît exister au moins deux produits non fermentescibles désignés par le nom de *dextrine;* 5° enfin, que tous ces produits se transforment en un même sucre.

D'après cet exposé, la première partie de ce travail sera divisée en quatre sections, dont voici les titres :

I. *L'insolubilité de la fécule est indépendante de l'état organisé de cette substance; mais la propriété qu'elle possède de former de l'empois dépend de son organisation naturelle.*

II. *La fécule se modifie insensiblement sans changer*

de nature, pour passer de l'état insoluble à un état particulier où elle est capable de se dissoudre dans l'eau.

III. 1° *La fécule soluble est un principe particulier qui possède toutes les propriétés de la fécule, moins l'insolubilité;* 2° *cette substance diffère de la dextrine de la plupart des auteurs.*

IV. *Lorsque la fécule a été transformée en dextrine de la plupart des auteurs, celle-ci subit à son tour des modifications insensibles pour se transformer finalement en sucre.*

I. *L'insolubilité de la fécule est indépendante de l'état organisé de cette substance; mais la propriété qu'elle possède de former de l'empois dépend de son organisation naturelle.*

1. J'ai cherché à démontrer cette proposition de deux manières : (*a*) en attaquant la fécule par les alcalis caustiques; (*b*) en soumettant la fécule à l'action d'une dissolution neutre et concentrée de chlorure de zinc.

(*a*). — *Action des dissolutions alcalines sur la fécule.*

2. Les alcalis ont une spécialité d'action toute particulière sur la fécule; ces agents la désorganisent, la dissolvent sans l'altérer. Dans certaines limites de concentration et de température que nous allons indiquer, les alcalis, loin de modifier la fécule dans sa constitution intime, donnent de la stabilité à sa molécule, de même qu'une base puissante donne de la stabilité à un acide.

3. Depuis longtemps on sait que la soude caustique fait énormément gonfler la fécule; d'après M. Payen, une dissolution qui contient 0,02 de son poids de cet alcali, la fait gonfler au point qu'elle occupe soixante-quinze fois son volume primitif. Cette propriété a été appliquée à l'étude de l'organisation de la fécule; mais on n'a pas exa-

miné ce que cette substance pouvait devenir par l'action prolongée des solutions alcalines sous l'influence de la chaleur.

4. Supposons, pour fixer les idées, que l'on opère de la manière suivante. Sur environ 200 grammes d'empois contenant 30 grammes de fécule, versons une dissolution de 30 grammes de potasse ou de soude caustique dans le moins d'eau possible : l'empois se gonflera en devenant translucide ; mais, à froid, il ne se liquéfiera pas. Si nous chauffons pendant quelque temps au bain-marie, l'empois se liquéfiera de plus en plus, et lorsqu'il sera devenu *sirupeux*, nous pourrons le verser dans un matras et chauffer à feu nu. Après deux ou trois heures d'ébullition soutenue, la solution alcaline se fluidifiera à tel point, qu'étendue d'un peu d'eau, pour remplacer celle qui s'est évaporée, elle pourra être filtrée. Faisons alors deux parts du contenu du matras, et continuons de chauffer l'une des moitiés jusqu'à ce que, par l'évaporation, le mélange se fige en se refroidissant (1). Nous aurons ainsi deux termes de comparaison pour juger l'énergie de l'action des alcalis sur la fécule.

Pour isoler la fécule de la liqueur alcaline liquéfiée, il suffit de sursaturer par l'acide acétique, et d'ajouter à la liqueur acide une quantité suffisante d'alcool (2). Toute la fécule se précipite sous la forme d'un magma volumineux,

---

(1) Pendant les deux tiers environ de la durée de l'action de l'alcali, il se dégage de l'ammoniaque, reconnaissable par le papier de tournesol rougi. Dans une expérience j'ai opéré sur de la fécule préparée par moi et purifiée avec soin, et, remplaçant la potasse par la soude caustique, j'ai condensé les vapeurs dans l'acide chlorhydrique ; j'ai traité par le bichlorure de platine, et sur 40 grammes de fécule j'ai pu isoler 0gr,529 de chloroplatinate d'ammoniaque.

(2) Lorsqu'on traite par l'alcool la liqueur alcaline filtrée, on obtient un précipité abondant auquel l'alcool n'enlève pas tout l'alcali. Le produit est une combinaison potassique. Ce fait infirme l'opinion de Berzelius, d'après lequel l'alcool ne précipiterait point les dissolutions alcalines de fécule.



non poisseux et comme feutré, que des lavages à l'alcool débarrassent de l'acétate alcalin adhérent.

Quelle qu'ait été la durée de l'action de l'alcali, le poids de la fécule isolée et desséchée est très-sensiblement le même que celui de la fécule employée. En effet, 2 grammes de fécule, séchée à 120 degrés, ont donné $1^{gr},98$ de fécule désorganisée, séchée à la même température; 3 grammes de la même fécule, dans les mêmes circonstances, ont donné $2^{gr},97$ de fécule désorganisée.

5. Quelles sont maintenant les propriétés de la fécule isolée après le traitement que je viens de décrire?

1°. Le précipité récemment formé et non desséché semble se dissoudre dans l'eau froide; mais, en réalité, il ne se dissout point, la fécule s'hydrate seulement, devient translucide, et se sépare ensuite presque totalement sous la forme d'une masse volumineuse et blanche; cependant une petite quantité de matière reste en dissolution ou plutôt en suspension. L'eau bouillante ne dissout pas plus de matière que l'eau froide, et la liqueur filtrée ne dépose pas de granules par le refroidissement.

2°. Un fait digne de remarque, c'est que la fécule désorganisée par les alcalis se refuse absolument à former de l'empois.

3°. La quantité de matière dissoute par l'eau froide ou par l'eau chaude est toujours plus forte lorsqu'on traite la fécule récemment précipitée que lorsqu'on la traite après l'avoir desséchée.

Cependant, lorsque l'ébullition avec la potasse caustique a duré très-longtemps (comme la deuxième moitié du produit de l'expérience citée), que les liqueurs se sont concentrées, que, par conséquent, la température s'est élevée (le thermomètre a marqué 145 degrés), il semble que la quantité de matière soluble dans l'eau augmente un peu. Ces dissolutions apparentes ou réelles ne sont pas permanentes, et si on les traite par l'alcool, la fécule qu'elles contiennent

se précipite, et cette fécule, après un contact prolongé avec l'alcool, ou après dessiccation, redevient insoluble. On pourrait concevoir, par conséquent, que la matière amylacée, totalement désorganisée et privée de matière azotée, fût aussi totalement insoluble. Nous constaterons, du reste, des faits analogues en étudiant l'action des acides sur la fécule.

4°. La fécule isolée, ou partiellement dissoute, bleuit très-bien par la teinture d'iode (1).

6. J'ai essayé de déterminer le pouvoir rotatoire de la fécule dans l'espèce de dissolution dont je viens de parler. Voici les résultats de quatre déterminations :

PROPORTION pondérale de substance active. ε	PROPORTION pondérale du dissolvant. e	TEMPÉRATURE. t	DENSITÉ. δ	LONGUEUR du tube. l	DÉVIATION relative à la teinte de passage. α_j	POUVOIR rotatoire relatif à 100 millimètr. $[\alpha]_j$
0,0256	0,9744	20°	1,00817	200 mm	11°,00	213°,1
0,0309	0,9691	20	1,00978	200	13,09	209,8
0,0388	0,9612	23	1,01450	200	16,56	210,4
0,0222	0,9778	18	1,01068	200	9,43	210,5

Notons dès à présent la grandeur de ce pouvoir rotatoire d'un produit qui n'est pas en solution réelle, et qui sera confirmé plus loin sur un produit d'une solubilité plus évidente.

(1) J'ai insisté sur la persistance de la coloration de la fécule par l'iode après le traitement par la potasse caustique, et j'ai donné un moyen, fondé sur ce fait, pour reconnaître la fécule lorsque sa présence est masquée par certaines matières organiques. (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 2e série, tome XXVII, page 406.)

(*b*). — *Action d'une dissolution de chlorure de zinc sur la fécule.*

7. Il fallait, pour connaître l'action spéciale de ce sel, que sa dissolution fût bien neutre. A cet effet, j'ai fait dissoudre 1 partie de chlorure de zinc fondu dans 3 parties d'eau, et j'ai séparé par décantation l'oxychlorure qui s'était précipité.

Nous allons voir que cette action est semblable à celle des alcalis, mais plus énergique : elle se rapproche un peu de celle des acides faibles; elle va difficilement jusqu'à transformer la fécule en dextrine des auteurs.

8. Une partie de fécule se transforme immédiatement en empois très-épais par 10 parties de la dissolution précédente. Cet empois est tout à fait semblable à celui que produit l'eau chaude, c'est-à-dire qu'il n'a pas l'aspect tremblotant de l'empois formé sous l'influence des alcalis. A froid, il ne se liquéfie pas; mais au bain-marie, à 100 degrés, il commence bientôt à se liquéfier, et, au bout de douze à dix-huit heures, le mélange devient assez liquide pour traverser les filtres de papier. L'alcool que l'on ajoute à la liqueur filtrée en sépare toute la fécule sous la forme d'un précipité volumineux et poissant. Cette fécule, purifiée par des lavages à l'alcool faible du chlorure de zinc adhérent, se comporte absolument comme la fécule retirée du traitement par les alcalis.

9. Mais, si, au lieu de chauffer au bain marie, on chauffe à feu nu, la liqueur se concentre, la température s'élève, et, après deux ou trois heures d'action, le produit que sépare l'alcool jouit d'une solubilité relative beaucoup plus grande. Il peut même arriver que l'on obtienne un produit d'une solubilité en apparence parfaite.

Un fait digne d'être noté, c'est que par l'action du chlorure de zinc la fécule ne produit jamais de dextrine. Les expériences suivantes démontrent, par la constance de la

déviation que ces dissolutions de fécule dans le chlorure de zinc impriment au plan de polarisation, que dans certaines conditions de température et de concentration des liqueurs, la fécule ne se modifie que dans la solubilité.

10. En effet, j'ai fait dissoudre $2^{gr},75$ de fécule, à la température de 100 degrés, dans la dissolution précédente de chlorure de zinc, et, après cinq heures d'action, la liqueur étant suffisamment transparente, je l'ai laissée refroidir, et je me suis arrangé de manière que son volume fût de 100 centimètres cubes; après avoir filtré, j'ai observé la liqueur.

La déviation, mesurée dans un tube de 200 millimètres, était $\alpha_j = 10^{\circ},86$ ↗.

La même dissolution (conservée dans un flacon bien bouché), observée quinze jours plus tard, déviait de $\alpha_j = 10^{\circ},82$ ↗.

La même liqueur a été introduite dans un tube qui a été scellé et chauffé à 100 degrés pendant six heures. J'ai trouvé $\alpha_j = 10^{\circ},89$.

La dissolution, chauffée ensuite dans les mêmes conditions, pendant trois heures, à 115 degrés, a donné $\alpha_j = 10^{\circ},89$.

Enfin la même solution a été observée, après avoir été chauffée pendant deux heures dans le tube scellé, entre 130 et 135 degrés; elle avait un peu jauni. J'ai trouvé $\alpha_j = 10,90$, dans le même tube de 200 millimètres.

Nous verrons plus loin que le pouvoir rotatoire de la dextrine de la plupart des auteurs est beaucoup plus faible que celui de la fécule; les expériences précédentes prouvent par conséquent que, dans ces limites de temps et de température, la dissolution de chlorure de zinc se borne à modifier la fécule dans sa solubilité sans rien lui faire perdre de ses propriétés essentielles.

Je viens de montrer le passage insensible de la fécule désorganisée insoluble dans l'eau chaude, à l'état d'une

modification différente qui paraît plus soluble. Je vais suivre cette transformation avec plus de détail, et essayer de démontrer que la fécule passe par divers états intermédiaires de solubilité avant de devenir fécule soluble.

II. *La fécule se modifie insensiblement sans changer de nature, pour passer de l'état insoluble à un état particulier où elle est capable de se dissoudre dans l'eau.*

1. Nous venons de voir que sous l'influence des alcalis et du chlorure de zinc, la fécule, après avoir formé de l'empois, se liquéfiait par l'action prolongée de la chaleur sans devenir soluble et sans se transformer en un produit que l'iode ne colore pas en bleu, ni à plus forte raison en sucre; car ce dernier serait immédiatement détruit par l'alcali, comme on sait.

2. Pour transformer successivement la fécule en dextrine et en sucre, on sait que l'on fait usage d'acide sulfurique étendu ou de diastase. J'ai étudié les modifications que la fécule subit sous l'influence de ces agents, ainsi que sous celle de l'acide sulfurique concentré, de l'acide nitrique concentré, de l'acide acétique cristallisable, et de l'acide acétique plus hydraté. En traitant convenablement la fécule par ces divers agents, on arrive aux résultats suivants. On peut obtenir :

1°. Un produit de désorganisation insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante, qui représente le poids de la fécule employée;

2°. Un produit de désorganisation insoluble dans l'eau bouillante, que l'iode ne colore pas directement en bleu et qui paraît être le ligneux amylacé de de Saussure;

3°. Un produit soluble dans l'eau à 80 degrés, mais qui se trouble par le refroidissement en donnant les granules de M. Jacquelain;

4°. Un produit soluble dans l'eau froide ou dans l'eau chaude, qui ne se trouble plus par le refroidissement

et que l'iode bleuit : ce produit, que j'appelle *fécule soluble*, paraît identique avec l'amidine de de Saussure et de Guérin-Varry, et avec la dextrine de M. Biot;

5°. Une matière que l'iode ne colore plus en bleu, et qui se distingue encore par d'autres propriétés du produit précédent; c'est ce produit que la plupart des auteurs désignent maintenant sous le nom de dextrine : il paraît en exister au moins deux variétés;

6°. Du sucre.

Ces résultats et la spécialité d'action des divers agents dont j'ai fait usage, m'ont paru assez intéressants pour mériter que je m'y arrête sans craindre de trop allonger ce Mémoire.

(*a*).— *Action de l'acide sulfurique étendu et de la diastase.*

3. Il est possible de distinguer plusieurs phases dans l'action de l'acide sulfurique étendu.

Ire PHASE. — *Produit de désorganisation insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante.*

Lorsqu'on fait un mélange de 30 grammes de fécule, 15 grammes d'acide sulfurique et 300 grammes d'eau, et que l'on chauffe ce mélange dans un bain d'eau bouillante en agitant sans cesse, il se transforme en empois dès que la température a atteint environ 70 degrés. Cet empois se liquéfie complétement dans l'espace de cinq minutes, lorsque la température s'est élevée à 90 degrés. La liqueur est alors parfaitement mobile, sans trace de viscosité, mais assez peu transparente; la filtration par un filtre mouillé ne l'éclaircit point et il est impossible de l'observer dans un tube de 200 millimètres. Si en ce moment on arrête l'action de l'acide sulfurique en refroidissant le vase par un courant d'eau froide, on voit, dans l'intervalle d'une heure, le mélange se prendre en gelée, et du soir au matin, en

une masse presque solide, exactement moulée sur les parois du vase et s'en détachant d'un seul bloc. J'ai fait sur cette masse deux expériences : une partie a été traitée par l'alcool dans le but d'enlever l'acide sulfurique adhérent; le résidu desséché, non-seulement ne se dissout point, mais ne se transforme plus en empois dans l'eau chaude.

4. La seconde partie a été soumise à l'action de la chaleur, dans l'intention de la liquéfier de nouveau; on n'y parvint pas complétement, même par l'application soutenue d'une température de 100 degrés pendant dix heures. Le dixième environ de la fécule avait résisté.

La portion de fécule qui a résisté dans cette circonstance présente une particularité qui mérite d'être notée; ce produit est parfaitement insoluble : recueilli sur un filtre, il se dessèche en une masse cornée; traité encore humide par la teinture d'iode, il ne bleuit plus, il possède par conséquent tous les caractères du ligneux amylacé de de Saussure. Ce produit peut reprendre cependant la propriété la plus caractéristique de la fécule, la faculté de bleuir par l'iode; pour lui rendre cette propriété, il suffit d'y ajouter d'abord un peu de teinture d'iode, de traiter ensuite par une dissolution étendue de potasse caustique, et de saturer enfin par l'acide nitrique ordinaire : on verra se produire une belle coloration bleue (1).

5. Evidemment l'acide sulfurique se comporte ici comme la potasse, il désorganise, il déchire en lambeaux les couches dont chaque grain de fécule est formé; mais, comme il ne se combine point avec la fécule, les lambeaux restés momentanément en suspension, en solution apparente, se séparent et produisent le phénomène que je viens d'indiquer : les molécules de la fécule désorganisée ne peuvent plus former d'empois précisément parce qu'elles ne font plus

---

(1) Voir *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, tome XXVII, la Note que j'ai publiée sur la coloration de l'amidon par l'iode.

partie d'un tout organisé, parce qu'il n'y a plus motif à gonflement. Lorsqu'on essaye de redissoudre ces lambeaux, nous avons vu qu'une portion résiste opiniâtrément. Cette portion, qui représente les couches les plus anciennement organisées de la fécule, qui constitue le ligneux amylacé de de Saussure, ne diffère pas essentiellement de la fécule, puisqu'on peut lui rendre la faculté de bleuir par l'iode; mais que si l'on continue de chauffer lorsque la liquéfaction est commencée, il arrive un moment où presque rien ne se dépose par le refroidissement : la désorganisation marche en quelque sorte par continuité d'action, en vertu de l'inertie de la matière, et il arrive un moment où la division, en quelque sorte mécanique (1) de la fécule, étant arrivée à son extrême limite, elle passe successivement de l'état de fécule soluble à l'état de dextrine de la plupart des auteurs, et de sucre. C'est ce qui ressortira des expériences suivantes où toutes les phases sont nettement représentées.

6. J'ai introduit dans un matras jaugé $47^{gr},98$ de fécule séchée à 110 degrés, et ensuite environ 800 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (1 pour 100 d'acide monohydraté); j'ai chauffé à 85 degrés dans un bain-marie jusqu'à ce que le mélange pris en empois commençât à se liquéfier ou fût liquéfié sans être transparent; j'ai laissé refroidir et ajouté assez d'acide étendu pour faire exactement 1 litre à la température de 12 degrés. De cette manière, j'ai obtenu une liqueur qui contenait 0,4798 de fécule sur 10 centimètres cubes, de sorte qu'en appliquant la formule de

(1) M. Biot (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XI, p. 100) a démontré, en examinant la fécule au microscope éclairé par la lumière polarisée, et en rendant plus sensible l'influence de la fécule par l'interposition d'une lame sensible de sulfate de chaux, que la fécule est composée « de couches solides, transparentes, intimement superposées, distinctes entre elles par leurs densités propres ou par leur mode d'opposition. » On ne peut donc plus admettre que la fécule soit constituée par une vésicule emprisonnant un liquide intérieur. Le mode de désagrégation sous l'influence des alcalis est du reste en opposition avec cette dernière manière de voir.

M. Berthelot $[\alpha]_j = \alpha_j \frac{V}{P}$, je pouvais à chaque instant calculer le pouvoir rotatoire du produit formé en lui supposant la composition de la fécule.

La liqueur précédente, encore trouble, a été partagée en quinze portions qui ont été introduites dans autant de tubes jaugés, et ceux-ci placés dans un bain-marie dont la température a été successivement élevée jusqu'à l'ébullition. Pour observer la marche de la transformation, on ramenait à la température de 12 degrés et au volume primitif. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant où sont indiquées les diverses circonstances de l'expérience.

DURÉE DE L'ACTION depuis le moment où la fécule a été transformée en empois et en partie liquéfiée.	TEMPÉRATURE du bain au moment de la sortie des tubes.	ÉTAT de la liqueur au sortir du bain et après son refroidissement.	ACTION de la teinture d'iode sur la liqueur refroidie et filtrée.	ACTION DE L'ALCOOL sur 10 centimètres cubes de la liqueur filtrée.	POIDS de la matière précipitée par l'alcool.	DÉVIATION relative à la teinte de passage pour $l = 200^{mm}$ à $t = 12^{o}$	POUVOIR rotatoire rapporté à 100 millimèt. $[\alpha]_j = \alpha_j \frac{V}{P}$	DIFFÉRENCES des pouvoirs rotatoires consécutifs
A 5 minutes...........	85°	Opaline à ch., se trouble en se refroidissant.	Bleu franc.	Précipité en totalité par 25 centimètr. cubes d'alcool.	gr 0,478	Impossible d'observer.	"	"
B 10 minutes...........	90	Claire à chaud, opaline en se refroidissant.	Id.	Id.	0,478	20°,74	216°,1	
C 15 minutes...........	98	La liqueur reste claire après le refroidissem.	Id.	Id.	0,475	20,23	210,8	= 5,3
D 20 minutes...........	100	La liqueur reste indéfiniment transparente.	Bleu violacé.	Précipité moins abondant.	0,461	19,60	204,3	= 6,5
E 30 minutes...........	100	Id.	Violet.	Précipité peu abondant par 50 centim. cubes d'alcool.	0,286	18,89	196,9	= 7,4
F 45 minutes...........	100	Id.	Violet rougeâtre	Trouble et préc. peu abond. par 50 cent. cub. d'alcool.	Non apprécié.	17,23	179,8	= 17,1
G 75 minutes...........	100	Id.	Rouge foncé.	Louchit seulement par 50 centimèt. cubes d'alcool	Non appréciable.	16,08	167,6	= 12,2
H 105 minutes...........	100	Id.	Rouge brun.	Louchit à peine par 50 centimètres cubes d'alcool.	Id.	13,78	143,6	= 24,0
I 135 minutes...........	100	Id.	Brun jaunâtre.	Ne louchit plus.	Id.	12,65	131,8	= 11,8

Interrompu par la nuit. On a refroidi les tubes et repris l'expérience quatorze heures plus tard. La liqueur marquée J a été observée avant de chauffer.

J 135^{m} et ensuite 14^{h} de repos à + 11° environ...	100°	Les liqueurs étaient restées transparentes	Brun jaunâtre.	Ne louchit plus.	"	12°,48	130°,1 (*)	
K 165 minutes...........	100	Id.	Id.	Id.	"	9,25	96,3	= 33,8
L 195 minutes...........	100	Id.	Id.	Id.	"	9,22	96,1	= 0,2
M 255 minutes...........	100	Id.	Id.	Id.	"	7,34	76,5	= 19,6
N 315 minutes...........	100	Id.	Id.	Id.	"	7,07	73,7	= 2,8
P 435 minutes...........	100	Id.	Id.	Id.	"	7,08	73,7	= 0,0

(*) L'eau et l'acide sulfurique seuls ne modifient donc pas ultérieurement la fécule à la température ordinaire. La chaleur et l'acide sont donc deux éléments nécessaires de la transformation qui est fonction de ces deux influences.

7. Ce tableau donne lieu à quelques remarques générales que je ferai ici, et à quelques remarques particulières que je ferai plus tard.

1°. On peut remarquer d'abord que de A à E la fécule se modifie insensiblement sans perdre sa propriété la plus caractéristique, qui est de bleuir par l'iode, mais en même temps sa solubilité augmente et son pouvoir rotatoire baisse par degrés insensibles, ce qui devient évident en comparant les trois premières différences des pouvoirs rotatoires consécutifs. Je dis que la solubilité augmente, car tandis que l'eau froide ne redissout pas le précipité formé par l'alcool dans A, il redissout de plus en plus complétement les précipités suivants, si bien que les précipités D et E se redissolvent très-facilement. De E à F pour une durée très-peu plus grande de l'action, saut brusque dans l'abaissement du pouvoir rotatoire, ce qui coïncide avec un changement profond dans l'action de l'iode, la transparence des liqueurs et la cessation presque complète du précipité par l'alcool. Ces deux actions constituent les deux phases suivantes de la transformation de la fécule : le passage de la fécule soluble à l'état de dextrine. Dans la suite de l'action nous remarquons des temps d'arrêt où la modification se fait insensiblement, puis de nouveaux sauts brusques qui marquent de nouvelles modifications.

2°. Sans m'arrêter plus longtemps à ces remarques, je dois dire dès à présent ce que j'essayerai de démontrer plus directement dans la suite : que les sauts brusques que l'on remarque sont relatifs à la formation d'une ou deux modifications qui suivent la fécule soluble et dont la quantité augmente de F à K, intervalle pendant lequel il ne s'est formé que fort peu de sucre ; la quantité de ces produits diminue de L à M où l'on remarque un saut brusque et où la quantité de sucre augmente sensiblement, et devient stationnaire de M à P dans l'intervalle de près de deux cents minutes. La cessation de la variation me fit penser qu'à cette époque de l'action toute la fécule avait été transformée en sucre. Il

n'en était rien ; c'est ce que prouvent la grandeur du pouvoir rotatoire 73°,7 qui se réduit à 66,3, si l'on prend pour *p* le nombre $0^{gr},5331$, quantité de glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$ que produiraient $0^{gr},4798$ de fécule, et le poids du résidu de 100 centimètres cubes de la liqueur de N et P saturée par CO^2BaO, qui se réduisit seulement à $5^{gr},006$ après une dessiccation prolongée à 100 degrés, tandis que théoriquement ou aurait dû obtenir $5^{gr},33$. Le résidu était un mélange de sucre et d'un produit non fermentescible à pouvoir plus élevé que celui du glucose. Je reviendrai sur ce sujet dans la dernière section.

8. Les résultats précédents sont confirmés par les expériences consignées dans le tableau suivant. En effet, M. Biot (1), en examinant avec M. Persoz l'influence de l'acide sulfurique étendu sur la fécule, a observé que le pouvoir rotatoire baissait d'abord insensiblement, puis à deux reprises très-brusquement. Voici ce tableau que j'emprunte au Mémoire de M. Biot.

NATURE DE LA LIQUEUR avec les circonstances qui lui sont particulières.	SA COULEUR observée dans le tube de 152 millimètres.	ROTATION vers la droite, observée à travers le verre rouge, exprimée en degrés sexagésimaux.
A Chauffé d'abord à 85 degrés, se prend en gelée; puis chauffé à 90 degrés, reste limpide........	Blanc légèrem. verdât.	+ 66°,083
B La même chauffée jusqu'à 95°..	Comme A.	+ 62,250
C La même chauffée jusqu'à 100°.	Comme A.	+ 41,389
D Produite par C, bouillie pendant deux heures et ramenée à son volume primitif........	Rouge foncé.	+ 25,750
E Produite par D, bouillie indéfiniment à volume constant.....	Même couleur.	Même rotat.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LII, page 75.

A et B traités par l'alcool donnèrent lieu à un précipité blanc et pulvérulent considérable, mais C se troubla très-peu : ce qui confirme mes observations.

9. On parvient aux mêmes résultats en remplaçant l'acide sulfurique étendu par la diastase, ainsi que je m'en suis assuré directement et que le prouve le passage suivant, extrait du *Traité théorique et pratique de l'impression des tissus,* tome I, page 296, de M. Persoz :

« On s'est servi de l'action que l'orge germée exerce » sur la fécule pour déchirer les vésicules de celle-ci et » préparer la dextrine. A cet effet on chauffe au bain-» marie, à une température qui ne doit pas dépasser 75 à » 80 degrés, 100 parties de fécule avec 10 parties d'orge » germée et 400 parties d'eau, jusqu'à liquéfaction com-» plète de la fécule, qui s'opère en quelques minutes; on » se hâte alors de porter le tout à l'ébullition pour arrêter » l'action de la diastase et prévenir la transformation de » la dextrine en sucre, et l'on obtient par la filtration une » solution de dextrine qui, évaporée et séchée, laisse un » résidu offrant tous les caractères physiques de la gomme, » et qui n'est en réalité que de la dextrine desséchée : mais » ce produit, qui jouit de la propriété de passer à l'état » isomérique où il est *insoluble dans l'eau froide,* ne » peut, comme nous l'avions d'abord avancé avec M. Payen, » remplacer la gomme, etc. »

Plus loin, M. Persoz ajoute que, pour préparer de la dextrine définitivement soluble, il est nécessaire de prolonger l'action de la diastase jusqu'à ce qu'une partie de la *dextrine* soit transformée en sucre (1).

---

(1) L'interprétation de M. Persoz était fondée sur l'opinion que chaque grain de fécule était constitué par une vésicule contenant une substance soluble; la vésicule rompue, la substance soluble mise à nu se dissolvait dans l'eau. Le gonflement et la fluidification successifs par les alcalis et le chlorure de zinc sont contraires à cette opinion, car le produit que l'on isole après l'action de ces agents est insoluble dans l'eau froide ou bouil-

Ce passage résume, sous une forme concise, tout ce que j'ai dit de l'action de l'acide sulfurique étendu : le produit insoluble dans l'eau après dessiccation est un mélange de fécule désorganisée insoluble, correspondant aux produits A, B du tableau § 6, II, et peut-être d'une certaine quantité du produit soluble obtenu avec les liqueurs C, D. La dextrine définitivement soluble dont parle M. Persoz correspond aux produits suivants de F à K.

10. On pourrait se procurer la modification soluble de la fécule en faisant agir l'acide sulfurique étendu ou la diastase sur la fécule, jusqu'au moment où la coloration en bleu franc par la teinture d'iode passât à la coloration violette, et, après avoir saturé l'acide sulfurique par le carbonate de baryte ou arrêté l'action de la diastase par l'ébullition, traiter la liqueur filtrée par l'alcool, aussi longtemps qu'il se formerait un précipité, attendu, comme on le montrera plus loin, que les produits non colorables par l'iode ne sont pas précipités dans ce cas. Mais nous allons montrer comment on peut se la procurer plus rapidement par l'action des acides concentrés.

(b). — *Action des acides concentrés sur la fécule. Préparation de la fécule soluble.*

11. Presque tous les Traités de Chimie appellent *dextrine* les produits solubles et non fermentescibles que l'on obtient par l'action des acides concentrés sur la fécule. En réalité, cette action, mal connue, n'est pas aussi rapide qu'on pourrait le penser, et comme elle présente avec l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide acétique concentrés des particularités intéressantes, je vais m'y arrêter.

12. *Action de l'acide nitrique concentré.* — L'acide

---

lante, avant ou après sa dessiccation. La fécule est un tout insoluble que des agents divers réduisent à un état de division extrême et modifient enfin pour engendrer la dextrine *définitivement soluble* de M. Persoz.

nitrique fumant produit avec la fécule une sorte de dissolution visqueuse, de laquelle l'eau et l'alcool séparent de la xyloïdine. M. Biot (1), qui a étudié cette action au point de vue de la désorganisation de la fécule et du pouvoir rotatoire de la solution, a remarqué que le produit précipité par l'eau offrait l'aspect de lambeaux lacérés dont plusieurs avaient conservé leur organisation primitive assez peu altérée pour agir visiblement sur la lumière polarisée, et modifier la teinte propre d'une lame sensible de chaux sulfatée, en rouge ou en vert, absolument comme on le remarque sur les grains de fécule eux-mêmes. Mais on sait que l'acide nitrique ordinaire ne peut pas transformer l'amidon en xyloïdine; l'eau ne précipite point les dissolutions ainsi obtenues, mais l'alcool les précipite, et suivant la durée de l'action on peut obtenir successivement la plupart des produits intermédiaires de désorganisation de la fécule.

1°. Si l'on traite une partie de fécule par trois parties environ d'acide nitrique ordinaire, on obtient une masse visqueuse très-épaisse qui ressemble à l'empois formé par une solution alcaline; cette masse se liquéfie rapidement lorsqu'on y ajoute une certaine quantité d'acide nitrique fumant. La liqueur ainsi obtenue est transparente et très-soluble dans l'eau; il ne se forme donc point de xyloïdine, mais l'alcool sépare de la liqueur acide la totalité de la fécule employée. Le précipité est visqueux, l'alcool enlève facilement l'acide qui l'imprègne.

Le précipité récent, encore imprégné d'alcool, se dissout en apparence dans l'eau froide, mais la plus grande partie se sépare bientôt sous la forme d'une masse volumineuse désormais insoluble dans l'eau froide ou bouillante. L'acide nitrique s'est donc comporté dans cette expérience

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XI, pages 106 et suivantes.

absolument comme la potasse caustique, son action a seulement été plus rapide, sans qu'on ait eu besoin de chauffer.

2°. Une portion du mélange précédent, sans addition d'acide nitrique fumant, a été abandonnée pendant soixante heures, à la température de 16 à 20 degrés : après ce temps, le mélange s'était fluidifié; mais, au lieu de devenir transparent, il était plus trouble qu'au commencement de l'action. L'alcool en a séparé la totalité de la fécule. Le précipité a été lavé à l'alcool et desséché.

Le produit desséché du traitement précédent s'agglutine dans l'eau froide et devient translucide; en s'hydratant il se dissout en apparence, mais bientôt la liqueur se trouble et plus de la moitié de la fécule se sépare. La portion insoluble dans l'eau froide a été recueillie sur un filtre et traitée par l'eau bouillante : après quelques instants, à la température de 90 degrés, presque toute la masse est entrée en dissolution; mais la liqueur filtrée, parfaitement transparente, se trouble en se refroidissant, et il s'y forme un volumineux précipité blanc. Ce précipité, observé au microscope, se résout en une masse granuleuse, amorphe, formée de granules qui n'ont pas $\frac{1}{1000}$ de millimètre de diamètre. On peut constater au milieu de la masse la présence d'un assez grand nombre de vésicules transparentes, mesurant environ $\frac{1}{400}$ de millimètre de diamètre. La formation de ces granules, qui ont de l'analogie avec les granules de M. Jacquelain et qui se forment aussi dans l'action de la diastase sur la fécule (1), ainsi que la plus grande solubilité du produit dans l'eau froide, marquent une phase plus avancée de la désorganisation de la fécule.

3°. Un mélange semblable, formé de 1 partie de fécule, 2 parties d'acide nitrique ordinaire et 1 partie d'acide nitrique fumant, a été abandonné à lui-même dans un vase

(1) Dumas, *Traité de Chimie appliquée aux arts*, tome VI, page 85.

couvert. Vingt-quatre heures après le commencement de l'expérience, la température ayant varié de 18 à 22 degrés, le mélange s'était un peu fluidifié, mais sans être encore limpide et sans indice d'oxydation de la part de l'acide nitrique; quelques heures plus tard, il était devenu tout à fait liquide et transparent : il y avait eu commencement d'oxydation, car le mélange avait pris une teinte verte. L'alcool sépara de cette dissolution, à fort peu de chose près, le poids de la fécule employée. Le précipité obtenu était très-poisseux et complétement soluble dans l'eau froide. Broyé avec de l'alcool concentré, il se réduit en une poudre fine qui, séchée dans le vide, peut conserver cet état avec une grande blancheur; mais, par la dessiccation à l'étuve, on l'obtient sous la forme d'une masse gommeuse, transparente. Après avoir été ainsi desséchée, la matière se dissout assez bien dans l'eau froide, et très-facilement à la température de 100 degrés. La dissolution bleuit encore en bleu pur par la teinture d'iode.

Cette troisième expérience marque la phase la plus avancée de la désorganisation de la fécule : le passage définitif à l'état de *fécule soluble.*

4°. On arrive au même résultat si l'on chauffe au bain-marie un mélange épais de fécule et d'acide nitrique ordinaire, jusqu'à ce qu'apparaissent des vapeurs rutilantes. En traitant par l'alcool, comme je viens de dire, on obtient la fécule soluble. Mais, lorsque le dégagement de ces vapeurs a duré pendant quelque temps, l'alcool ne précipite plus rien, et la liqueur acide étendue d'eau et refroidie ne se colore plus en bleu par l'iode.

13. *Action de l'acide sulfurique concentré.* — Cet acide détermine plus rapidement les mêmes modifications que l'acide nitrique, c'est-à-dire que l'on peut obtenir à volonté, de la fécule désorganisée insoluble, un produit donnant des granules ou de la fécule soluble.

1°. Pour préparer de la fécule soluble par l'intermédiaire de cet acide, on broie dans un mortier de porcelaine 3 par-

ties de fécule avec environ 2 parties d'acide sulfurique concentré, on obtient ainsi une masse molle, très-visqueuse, qui reste parfaitement blanche. Cette masse devient soluble dans l'eau froide après quelques minutes de contact; généralement il faut une demi-heure pour obtenir la fécule soluble. En reprenant la masse molle par l'alcool à 86 degrés, et en broyant sans cesse, elle finit par se réduire en une poudre blanche, que l'on débarrasse facilement de l'acide sulfurique adhérent d'abord par des lavages à l'alcool, ensuite par une dissolution dans l'eau et une nouvelle précipitation par l'alcool.

12°. Dans une expérience, j'ai abandonné pendant huit jours un mélange pâteux de fécule et d'acide sulfurique; il ne s'était formé que fort peu de dextrine des auteurs, que j'ai séparée, comme je le dirai plus loin (1). J'ajouterai encore que M. Fehling n'a jamais vu le sucre parmi les produits de la transformation de la fécule par l'acide sulfurique concentré, fait que j'ai moi-même constaté plusieurs fois.

14. *Action de l'acide acétique sur la fécule.* — L'acide acétique, ainsi que l'a remarqué M. Biot (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, tome XI, page 102), désunit difficilement les particules de la fécule, et, d'après M. Persoz (*Traité théorique et pratique des toiles peintes*, tome I, page 236), il est incapable de la saccharifier. J'ai désiré de vérifier ces deux propositions, mais j'étais surtout désireux de connaître l'action de l'acide acétique mo-

(1) M. Blondeau de Carolles (*Revue scientifique et industrielle*, tome XV, page 69) et M. Fehling (*Journal für praktische Chemie*, tome XXV, p. 193) ont étudié l'action de l'acide sulfurique concentré sur la fécule au point de vue de la formation d'une combinaison copulée. Les résultats de ces deux observateurs ne sont pas concordants. M. Fehling, qui a fait des recherches suivies et patientes sur ce sujet, n'a pas obtenu de combinaison définie. Je crois que les expériences précédentes expliquent l'insuccès de ce dernier chimiste. Quelques faits observés dans le cours de cette étude me permettront, je l'espère, de jeter quelque jour sur cette question.

nohydraté, acide qui ne dissout point la fécule, et qui, au contraire, précipite la fécule soluble de ses solutions, absolument comme l'alcool; l'action de l'acide acétique varie du reste avec la concentration.

1°. *Action de l'acide acétique monohydraté.* — Cette action ne désagrége pas la fécule, mais la rend apte à se dissoudre dans l'eau chaude et même dans l'eau froide.

J'ai introduit 5 grammes de fécule séchée à l'air dans un tube scellé avec 20 grammes d'acide acétique cristallisable, et j'ai chauffé à 100 degrés pendant six heures sans interruption. Pendant toute la durée de l'action jusqu'à la fin, les grains de fécule, en apparence inaltérés, flottaient dans l'acide. Ayant brisé le tube, j'en ai jeté le contenu sur un filtre, et j'ai lavé les grains avec de l'alcool faible. A l'aspect du produit desséché, on l'aurait pris pour de la fécule très-pure, et certes c'était à s'y méprendre. Sous le microscope, le volume des grains humides paraît double de celui du grain normal; par la dessiccation, ils reviennent à leur volume primitif. Tous les grains paraissent fendus, mais non exfoliés, vers la région opposée au hile, et la fente, qui est triangulaire en général, semble profonde; après la dessiccation, la fente se referme et le grain paraît inaltéré. Cependant, lorsque l'on met cette fécule en contact avec l'eau froide, il se forme aussitôt une espèce de mucilage, et une notable quantité de fécule se dissout; la liqueur filtrée est une solution parfaitement transparente, qui bleuit par l'iode. Quant à la partie qui refuse de se dissoudre dans l'eau froide, elle est, au contraire, facilement soluble dans l'eau chaude, et par le refroidissement la nouvelle solution ne dépose pas toujours des granules. Nous verrons que la partie soluble à froid, et la partie soluble à chaud, sont de même nature, car leur pouvoir rotatoire est le même.

2°. *Action de l'acide acétique étendu.* — La fécule, chauffée avec un mélange à parties égales d'eau et d'acide acétique ordinaire, se transforme d'abord en empois. Après

trois heures d'action à 100 degrés, l'empois s'est assez liquéfié pour être filtré et observé. Le mélange fluidifié a été introduit dans douze tubes scellés, que l'on a chauffés à 100 degrés. Le dernier tube avait été chauffé pendant dix-huit heures, et la liqueur était devenue fluide et limpide comme de l'eau. La déviation initiale dans un tube de 200 millimètres, qui était de 22°,37, s'était réduite à 21°,60 à la fin de l'expérience. L'action de l'acide acétique est donc excessivement lente dans ces conditions. Je n'ai pas pu constater, par la fermentation, l'existence d'aucune trace de sucre dans le produit évaporé à siccité; toute la fécule était transformée en fécule soluble, mêlée d'un peu de dextrine, c'est-à-dire de produit non colorable par l'iode.

3°. *Action de l'acide acétique à 4 équivalents d'eau.* — J'ai attaché beaucoup d'importance à cette expérience, parce que j'espérais obtenir la dextrine des auteurs sans sucre. Le résultat a justifié mon attente, j'ai obtenu un produit non fermentescible et non colorable par la teinture d'iode.

J'ai formé une liqueur acétique qui contenait $10^{gr},846$ de fécule pure, et séchée à 120 degrés sur 10 centimètres cubes. Cette liqueur a été partagée en 8 parties, qui ont été introduites dans autant de tubes; ces tubes ont été scellés et introduits dans un bain dont la température a été élevée successivement de 100 à 130 degrés. Le tableau suivant résume l'expérience. Notons que, pour calculer le pouvoir rotatoire, nous avons: $p = 0,846$, $v = 10^{cc}$ à $t = 12°$, et pour α_j les nombres du tableau :

NATURE DE LA LIQUEUR et circonstances qui lui sont particulières.	ACTION de la teinture d'iode.	ACTION de l'alcool, 25 centimètres cubes sur 10 centimètres cubes de liqueur.	DÉVIATION relative à la teinte de passage $l = 200^{mm}$.	POUVOIR rotatoire relatif à 100 millimètres	DIFFÉRENCES consécutives du pouvoir rotatoire.
A. Chauffé pendant une heure à 100 degrés. Liqueur encore un peu louche que la filtration sur un filtre mouillé n'éclaircit pas complétement	Bleu franc.	Précipité peu abondant.	35°,64	+ 210°,63	
					1,71
B. Chauffé pendant deux heures à 100 degrés. Liqueur transparente	Id.	Id.	35,35	+ 208,92	
					1,42
C. Chauffé pendant quatre heures à 100 degrés. Liqueur transparente	Id.	Id.	35,11	+ 207,50	
					1,18
D. Chauffé pendant huit heures à 100 degrés. Liqueur limpide et fluide comme l'eau	Bleu très-peu violacé.	Id.	34,91	+ 206,32	
					0,00
E. Chauffé pendant douze heures à 100 degrés	Id.	Id.	34,91	+ 206,32	
					44,50
F. On a mis du Cl Ca dans le bain et continué de chauffer : douze heures à 100 degrés et deux heures entre 110 et 120 degrés	Violet rougeâtre	Trouble peu abond.	27,38	+ 161,82	
					2,96
G. Chauffé encore pendant six h. entre 120 et 130°.	Brun jaunâtre.	Ne trouble plus.	26,88	+ 158,86	
					0,00
H. Chauffé encore pendant huit h. entre 120 et 130°.	Id.	Id.	26,88	+ 158,86	

15. Je discuterai plus loin les résultats qui sont consignés dans le tableau précédent; je dois seulement insister ici sur ce fait, que la liqueur des deux derniers tubes ne contenait aucune quantité appréciable de sucre. En effet, cette liqueur ayant été évaporée à siccité, chauffée à 100 degrés pour chasser l'acide acétique, soumise à l'action de la levûre de bière en présence d'une quantité suffisante d'eau et sous l'influence d'une température convenable, n'a pas donné la plus petite bulle d'acide carbonique. Le pouvoir rotatoire de la fécule soumise à l'action des acides peut donc baisser sans qu'il se forme de sucre; il existe, par conséquent, des produits non fermentescibles dont le pouvoir rotatoire moléculaire est inférieur à celui de la fécule.

16. M. Maschke (1) a fait une expérience intéressante que j'ai répétée. D'après ses indications, j'ai fait bouillir pendant une heure au bain-marie 30 grammes de fécule dans un mélange de 130 grammes d'alcool et 2 grammes d'acide sulfurique concentré. La fécule ne se désagrége pas; après filtration et lavages à l'alcool faible, on trouve que l'eau froide ne la dissout pas sensiblement; l'eau chaude produit une masse mucilagineuse qui ne ressemble pas à l'empois; l'eau bouillante dissout presque tout le produit, et la liqueur filtrée, sans louchir, a donné en se refroidissant un abondant dépôt de granules. La portion restée en solution jouit de toutes les propriétés de la fécule soluble. Cette action est comparable à celle de l'acide acétique monohydraté; le produit obtenu est de la fécule modifiée, désorganisée, mais non de la lichénine, comme le suppose l'auteur. En effet, la lichénine pure ne bleuit pas par l'iode, tandis que le produit formé dans cette action bleuit très-richement.

17. D'après ce qui précède, il paraît évident qu'avant de se transformer en sucre la fécule peut engendrer des pro-

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, tome XXV, page 237.

duits dont la solubilité va sans cesse en augmentant, tandis que le pouvoir rotatoire devient de plus en plus petit.

Dans ce qui va suivre, nous essayerons de caractériser plus nettement ces produits.

III. 1° *La fécule est un principe particulier qui possède toutes les propriétés de la fécule, moins l'insolubilité; 2° cette substance diffère de la dextrine de la plupart des auteurs.*

1. La difficulté actuelle est de caractériser ces divers produits; or je ne connais rien de plus difficile que de définir d'une manière nette ce que l'on doit entendre par solubilité d'une substance. Généralement on définit la dissolution une opération par laquelle un corps solide ou fluide se divise dans un liquide appelé dissolvant, en donnant lieu à une liqueur homogène et transparente. Relativement aux solides, la dissolution constitue, pour Berthollet (1), la liquéfaction du solide par l'action d'un liquide; de telle sorte que « l'union devient telle, que tout le solide qui s'est liquéfié se trouve distribué dans le liquide et uniformément confondu avec lui, de sorte que l'un et l'autre ne présentent plus qu'une substance homogène; » et la définition ainsi entendue ne s'applique pas seulement aux sels, mais encore aux substances organiques, à la résine dissoute dans l'alcool par exemple (2).

Ces définitions s'appliquent-elles aux cas qui m'occupent? Jusqu'à un certain point oui, puisque j'obtiens des liqueurs dont la transparence est parfaite; seulement la dissolution peut n'être pas permanente. Il y a dans la transformation de la fécule, des états intermédiaires, des nuances de solubilité excessivement remarquables, et ces nuances se remarquent jusqu'au moment où la fécule cesse

(1) *Statique chimique*, tome I, page 34.

(2) Gay-Lussac, *Cours de Chimie*, leçon IV, page 24.

d'être colorée en bleu par la teinture d'iode; mais lorsque la coloration passe au rouge ou au brun rougeâtre, la dissolution des produits non-seulement devient permanente, mais elle devient indéfinie. C'est ainsi que j'ai obtenu des dissolutions qui, restées limpides pendant plusieurs jours, se troublaient peu à peu en laissant déposer des granules excessivement petits, des dissolutions qui se troublaient par l'addition d'une solution saturée de sulfate de soude et d'autres qui ne se troublaient point. Cependant j'appellerai *fécule soluble* ces produits à solubilité variable, pour les distinguer de la fécule ordinaire et des autres produits de cette transformation, connus sous le nom de *dextrine*, qui ne bleuissent point par la teinture d'iode, et cela parce que ces produits jouissent d'un certain nombre de caractères communs qui les distinguent très-nettement.

2. La modification que je propose de nommer *fécule soluble* se dissout dans l'eau froide lorsqu'elle a été récemment précipitée par l'alcool, et dans l'eau chaude après avoir été desséchée. A la vérité, lorsqu'on délaye la fécule ordinaire dans une grande quantité d'eau, on obtient, en chauffant jusqu'à 90 degrés, une espèce de dissolution parfaitement transparente; mais M. Payen a fait voir qu'en faisant geler cette dissolution, on finissait par en séparer la fécule, et, de plus, que la liqueur ne traversait pas les pores des radicelles des bulbes de jacinthe. La dissolution de fécule soluble peut être congelée sans que rien se sépare, et la liqueur dégelée se comporte comme la liqueur primitive; de plus, si l'on place cette dissolution dans le réservoir d'un endosmomètre fermé par une membrane animale dégraissée, on ne tarde pas à voir que l'eau extérieure se colore en bleu par la teinture d'iode. Mais voici une autre manière de comparer la solubilité de la fécule normale à celle de sa modification soluble.

J'ai délayé de l'empois récent dans de l'eau bouillante, et j'ai filtré. La liqueur, parfaitement transparente, était

si peu chargée malgré l'excès de fécule, que dans un tube de $0^{m},2$ la déviation du plan de polarisation n'a pas atteint 1 degré.

Dans le but d'obtenir une liqueur plus chargée et donnant une plus grande déviation, j'ai fait évaporer au bain-marie la liqueur précédente, mais elle se troubla bientôt, et il s'y forma un dépôt de fécule comme coagulée. J'ai filtré de nouveau : la nouvelle liqueur était bien limpide, mais elle ne déviait pas plus qu'auparavant. La liqueur primitive et la liqueur de l'évaporation ont été évaporées à siccité. Le résidu, dans l'un et l'autre cas, n'a pas dépassé $0^{gr},338$ pour 100.

La fécule soluble se comporte tout autrement. On peut concentrer au bain-marie une dissolution de cette substance et l'amener à consistance sirupeuse sans qu'elle se trouble. La solubilité de la fécule soluble est donc quasi indéfinie. Dans la détermination du pouvoir rotatoire de cette substance, j'ai souvent obtenu des dissolutions que j'étais obligé d'étendre pour les observer.

3. Voici maintenant des propriétés qui établissent que la fécule soluble et la fécule normale constituent une même espèce chimique.

La dissolution apparente de fécule normale se colore en bleu pur par la teinture d'iode; elle précipite abondamment par l'eau de chaux, l'eau de baryte et l'acide tannique; il en est absolument de même de la dissolution de fécule soluble, n'importe à quel point de la désorganisation où on l'examine.

4. La composition de la fécule soluble est la même que celle de la fécule normale. En effet, l'analyse faite sur un produit séché dans le vide sec à + 20 degrés, et en achevant la combustion dans un courant d'oxygène, a conduit aux résultats suivants :

I. $0^{gr},894$ de matière ont donné 1,453 d'acide carbonique; carbone pour 100, 44,33.

II. $0^{gr},453$ de matière ont donné 0,255 d'eau et 0,736 d'acide carbonique; hydrogène pour 100, 6,25; carbone pour 100, 44,31.

III. $0^{gr},902$ de matière ont donné 0,539 d'eau et 1,467 d'acide carbonique; hydrogène p. 100, 6,63; carbone p. 100, 44,36.

Le calcul exige :

Carbone......	44,44
Hydrogène....	6,18

Il suit de là que la fécule soluble ne diffère de la fécule normale que par sa composition dans le vide sec; on sait que celle-ci a pour formule

$$C^{12} H^{10} O^{10}, 2 HO$$

lorsqu'elle a été séchée dans le vide (1).

5. La fécule soluble diffère aussi de la dextrine de la plupart des auteurs. Si ces deux substances se rapprochent par leur solubilité, elles se distinguent nettement par certaines réactions qu'il n'est pas possible de méconnaître.

6. Voici, d'après M. Thenard, *Traité de Chimie,* t. IV, p. 371, les caractères qui ont été assignés à la dextrine : elle n'est troublée ni par l'eau de chaux, ni par l'eau de baryte, ni par l'azotate de protoxyde de mercure, et j'ajouterai ni par l'acide tannique. L'iode ne la colore point en bleu. La solution est abondamment précipitée par l'alcool, qui est sans action sur la dextrine. Elle n'est pas fermentescible. Ces caractères suffisent évidemment pour distinguer les deux substances qui nous occupent. Je dois seulement ajouter deux mots à propos de l'action de l'alcool sur les dissolutions de la dextrine de la plupart des auteurs. Cette substance est réputée insoluble dans l'alcool: cela est vrai de l'alcool très-concentré; mais l'alcool d'une concentration convenable peut dissoudre cette substance en assez grande quantité, comme nous le verrons tout à l'heure. Mais si l'on compare cette solubilité à celle de la fécule soluble, on la trouve incomparablement plus grande. Supposons deux dissolu-

(1) Dumas, *Traité de Chimie appliquée aux arts,* tome VI, page 78.

tions contenant 5 à 6 pour 100 de dextrine des auteurs ou de fécule soluble, ajoutons de l'alcool à toutes les deux, en même temps et en même quantité; nous verrons la fécule se précipiter sous forme de flocons blancs qui se réduiront en une sorte de poussière, tandis que la solution de la dextrine des auteurs ne sera pas même troublée : il faudra de beaucoup plus fortes quantités d'alcool pour la faire apparaître, et elle se précipitera alors sous forme d'une masse gluante ou sirupeuse. On peut se servir de cette différence de solubilité pour en séparer la fécule soluble. Mais le meilleur moyen de séparer ces deux substances, c'est l'eau de baryte.

7. Si l'on traite une dissolution qui contient un mélange de ces deux substances par l'eau de baryte, on ne précipite que du féculate de baryte; la dextrine des auteurs reste en dissolution. En traitant séparément le précipité et la liqueur d'où on l'a séparé, par un courant d'acide carbonique, on obtient une dissolution qui bleuit franchement par l'iode dans le premier cas, et dans l'autre une liqueur qui ne bleuit plus. Je me suis souvent servi de cette propriété dans ces recherches.

8. La propriété la plus caractéristique de la fécule soluble, c'est la grandeur et l'invariabilité de son pouvoir rotatoire; cette proprieté physique très-délicate la distingue surtout très-nettement de la dextrine de la plupart des auteurs, et des substances qui suivent celle-ci dans la transformation successive de la fécule, comme l'amyline.

Dans ces déterminations j'ai fait usage de fécule soluble préparée avec de la fécule purifiée. E, le poids de la substance active était obtenu en évaporant un certain poids P + E de la dissolution, après avoir déterminé la rotation et la densité δ. E n'était noté qu'après l'incinération du résidu, pour faire la correction des cendres, lorsqu'il y avait lieu de la faire. La dessiccation était toujours achevée à 120 degrés. Les résultats de très-nombreuses mesures sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau des déterminations du pouvoir rotatoire de la fécule soluble.

NATURE du dissolvant.	PROPORTION pondérale de substances actives. ε	PROPORTION pondérale du dissolvant e	TEMPÉRATURE. t	DENSITÉ. δ	LONGUEUR du tube. l	DÉVIATION relative à la teinte de passage. α_j	POUVOIR rotatoire moléculaire pour 100 millim. $[\alpha]_j = \frac{\alpha_j}{l e \delta}$.
Eau distillée....	0,03284	0,96716	20°	1,01599	200 mm	14°,16	+ 211°,3 (*a*)
Id.........	0,05090	0,94910	21	1,02190	200	21,58	207,5 (*a*)
Eau très-peu alcoolisée.	0,05202	0,94798	22	1,00139	200	22,10	212,1 (*a*)
Eau distillée....	0,02181	0,97819	21	1,00990	200	9,24	209,5 (*b*)
Id.........	0,03720	0,96280	19	1,01600	200	15,80	209,0 (*c*)
Id.........	0,04700	0,95300	21	1,02100	200	19,99	208,2 (*c*)
Id.........	0,04080	0,95920	19	1,01480	200	17,45	210,8 (*d*)
Id.........	0,03090	0,96910	18	1,01520	200	13,26	211,5 (*e*)
Id.........	0,04800	0,95200	20	1,02090	200	20,43	208,5 (*e*)
Id.........	0,05890	0,94110	19	1,01777	200	24,96	208,2 (*f*)
Id.........	0,03450	0,96550	18	1,01359	200	14,87	212,7 (*g*)
Id.........	0,03060	0,96940	24	1,01292	200	12,93	208,6 (*h*)
Id.........	0,03515	0,96485	24	1,01410	200	14,97	209,7 (*i*)
Id.........	0,03245	0,96755	16	1,01438	200	13,90	211,2 (*j*)
Eau très-peu alcoolisée.	0,01348	0,98652	18	1,00230	200	5,73	212,2 (*k*)
Eau alcoolisée...	0,01450	0,98550	16	0,98790	200	6,12	213,6 (*k*)
Eau fort peu alcoolisée.......	0,00954	0,99046	19	1,00328	500	10,00	209,0 (*l*)
Eau distillée....	0,02797	0,97203	14	1,00648	200	12,00	213,0 (*l*)
Id.........	0,04560	0,95440	14	1,01560	200	19,60	211,7 (*m*)
Id.........	0,02480	0,97520	11	1,00977	200	10,42	208,0 (*l*)
Eau un peu alcoolisée.......	0,02470	0,97530	16	1,00231	200	10,35	209,1 (*m*)
Eau distillée....	0,05855	0,94145	10	1,02143	200	25,08	209,7 (*l*)
Id.........	0,04148	0,95852	10	1,02093	200	17,88	211,1 (*m*)
						Moyenne $[\alpha]_j =$	210,3

OBSERVATIONS. — (*a*) Fécule soluble préparée par l'acide azotique concentré. Partie soluble à froid. (*b*) Dissolution faite à chaud de la partie insoluble à froid; liqueur d'où s'étaient séparés des granules par le refroidissement. (*c*) Fécule soluble préparée à chaud par l'acide nitrique concentré. Produit intégralement soluble. (*d*) Fécule soluble par l'acide sulfurique concentré, produit intégralement soluble à froid. (*e*) Id., partie insoluble à froid d'une autre opération, mais soluble à chaud sans déposer de granules. (*f*) Id., séparée de l'acide après huit jours de contact. (*g*) Par l'acide sulfurique alcoolisé, liqueur séparée des granules. (*h*) Fécule soluble par l'acide acétique cristallisable, portion soluble à froid. (*i*) Id., portion soluble à chaud, n'a pas déposé de granules. (*j*) Mesure prise sur des résidus de divers traitements que l'on avait concentrés. (*k*) Produits du traitement par le chlorure de zinc. (*l*) Produits séparés du féculate de baryte par l'acide carbonique et provenant du traitement par l'acide sulfurique étendu ou la diastase. (*m*) Déterminations directes sur de la fécule séchée dans le vide sec.

Si aux nombres de ce tableau on ajoute les nombres du § 6, I, on trouve que le pouvoir rotatoire moyen est d'environ 211 degrés (1). Toutefois, j'ai désiré voir confirmer le résultat par une main expérimentée et avec l'appareil normal de M. Biot. Je dois cette vérification à l'obligeante amitié de M. Berthelot : elle a été faite sur un produit que je lui avais envoyé.

Voici le résultat des mesures de M. Berthelot ; la liqueur étant parfaitement transparente :

12 couples d'observations alternées très-concordantes ont donné	$\alpha_j = 42^\circ{,}45$
Longueur du tube	$l = 200^{mm}$
Volume de la liqueur	$v = 10^{cc}$
Poids de la matière active	$p = 1^{gr}{,}006$

D'où l'on déduit pour le pouvoir rotatoire moléculaire relatif à 100 millimètres :

$$[\alpha]_j = 211^\circ{,}0 \nearrow.$$

9. La dextrine de la plupart des auteurs, comme nous le verrons plus loin, a un pouvoir rotatoire moléculaire beaucoup plus faible que celui-là, et qui paraît variable avec la durée de l'influence de l'acide et de la chaleur. Mais il y a au sujet de la dextrine une question qu'il s'agit de vider ici.

10. En relisant avec attention les Mémoires où M. Biot a traité la question qui m'occupe (2), j'ai été frappé de la conformité de mes résultats avec ceux de l'illustre doyen

(1) Un produit semblable à la fécule soluble se produit lorsqu'on abandonne pendant plusieurs semaines de l'empois longtemps bouilli, au contact de l'air. En jetant le produit sur un filtre, j'ai obtenu une liqueur qui précipitait assez abondamment par l'alcool ; ce précipité se dissout assez bien, quoique incomplétement, dans l'eau froide. J'ai déterminé le pouvoir rotatoire de cette solution. Voici les données :

$$\varepsilon = 0{,}03269; \quad e = 0{,}96731; \quad \delta = 1{,}01340; \quad l = 200^{mm};$$

$$\alpha_j = 14^\circ{,}12 \quad \text{d'où} \quad [\alpha]_j = 212^\circ{,}3 \nearrow \text{ pour } 100^{mm}.$$

D'après cela il est probable que l'amidine de de Saussure et de Guérin n'était que la modification que j'appelle *fécule soluble*.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LII, page 75 ; *Ibid.*, 3e série, tome XI, page 100 à 107 ; Journal *l'Institut*, tome III, page 13.

de l'Académie des Sciences. Encore une fois, qu'est-ce que la dextrine? Pour M. Biot, c'est évidemment le produit de la transformation initiale de la fécule, ce que j'ai appelé fécule soluble. En effet, M. Biot, après avoir désagrégé un poids connu de fécule pure par un poids connu d'acide sulfurique étendu, est arrivé, sans saturer l'acide au préalable et en évitant qu'il ne se forme du sucre, à un pouvoir rotatoire de 212 degrés, lequel s'est trouvé être le même que celui d'un produit qui se dessèche en plaques solides, et il ajoute (1) : « Ceci conduit inévitablement à conclure que la matière de la fécule complétement liquéfiée sous l'influence des acides est dès lors identique en poids et en constitution moléculaire à la dextrine pure, séparée de tout acide ou même obtenu par des procédés dans lesquels nul acide n'est intervenu. » Je suis arrivé à un résultat semblable : 1° tableau § 6, II, C, où l'on voit que la liqueur avait auparavant un pouvoir plus grand; mais je ne veux pas tirer de conclusion de cette observation, attendu que la transparence de la liqueur n'était pas assez grande; 2° § 14, II, A, où l'on voit à l'origine de l'action un terme dont le pouvoir est d'environ 211 degrés. Il résulte de ces comparaisons que la dextrine dans l'ordre historique de sa découverte est le composé dont le pouvoir rotatoire est de 212 degrés. Cependant toutes les méthodes qui m'ont fourni un produit de transformation à pouvoir rotatoire aussi élevé me l'ont fourni bleuissant par l'iode et présentant les caractères particuliers de la fécule; d'ailleurs, la plupart des ouvrages de chimie présentent la dextrine comme un composé ne bleuissant pas par l'iode; enfin, des produits à pouvoir inférieur à 212 degrés pouvant se former sans que du sucre prenne naissance (*voir* tableau de l'action de l'acide acétique, § 14 3°, II), je conserverai le nom de *fécule soluble* au produit à pouvoir très-élevé, et je pense que l'on pourrait réserver le nom de *dextrine* aux premiers composés

(1) L'*Institut*, tome III, page 14.

non fermentescibles, ne bleuissant pas par l'iode, ne précipitant pas par l'eau de baryte, et possédant un pouvoir rotatoire moins élevé que celui de la fécule soluble : ce serait la dextrine de la plupart des auteurs. Nous allons maintenant nous occuper des produits non fermentescibles qui prennent naissance après la fécule soluble.

IV. *Lorsque la fécule a été transformée en dextrine des auteurs, celle-ci subit à son tour des modifications insensibles pour se transformer en sucre.*

1. Lorsqu'on examine le tableau du § 6, II, on remarque, soit que l'on compare les pouvoirs rotatoires ou les différences de ces pouvoirs rotatoires, que pendant quelque temps la transformation se fait insensiblement, par exemple de A à E; puis un saut brusque de E à F, à partir d'où la modification se fait, en passant par plusieurs sauts brusques, comme de G à H, de I à K et de L à M, à partir d'où le pouvoir rotatoire reste constant pendant une très-grande durée de l'action. Sans doute que cette remarque ne suffirait pas pour admettre qu'à chaque saut brusque répond un produit particulier, d'autant plus que la fécule soluble contient, à partir d'un certain moment, de la dextrine, et celle-ci, plus tard, du sucre; de sorte que l'on pourrait admettre que la transformation de la fécule en sucre, qui est la suite d'une véritable action chimique (puisque la fécule ou la dextrine $C^{12}H^{10}O^{10}$ devient $C^{12}H^{12}O^{12}$), se ferait par saccades, rendues sensibles par l'abaissement du pouvoir rotatoire; mais cette hypothèse n'est pas admissible, ainsi que je vais essayer de le démontrer.

Reprenons le tableau du § 14, II. On y remarque deux temps d'arrêt et deux sauts brusques pendant lesquels le pouvoir, resté constant pendant quelque temps, baisse de 206 à 162 degrés, et de 162 à 159 degrés. Je l'ai déjà dit, il ne s'était pas formé de sucre dans cette expérience; l'a-

baissement du pouvoir rotatoire ne pouvait donc pas tenir à cette cause, et il fallait la chercher dans la nature différente des produits de la transformation. Malheureusement la séparation de ces produits à propriétés si rapprochées n'était pas possible. J'ai donc tâché, en arrêtant l'action des acides ou de la diastase à diverses époques de leur influence, d'isoler les produits qui avaient pris naissance, et de chercher entre quelles limites devait se trouver compris leur pouvoir rotatoire.

2. J'ai repris l'expérience du § 6, II, et prélevant une certaine quantité de liqueur aux diverses phases que j'ai indiquées, je les ai saturées par le carbonate de baryte; j'ai concentré les liqueurs filtrées, et j'ai précipité par l'alcool. Le précipité épuisé par l'alcool, pour enlever le sucre, était partagé en deux parts : l'une était soumise à l'action du ferment, et l'autre conservée. Je m'assurais ainsi qu'il n'y avait plus de sucre dans le produit examiné.

Depuis longtemps MM. Payen et Persoz ont fait remarquer que les dernières traces de dextrine résistent à la saccharification ; c'est pourquoi, lorsque l'on arrive à la fin de l'influence de l'acide ou de la diastase et de la chaleur, le pouvoir rotatoire est toujours plus élevé que celui qui appartient au glucose, quelle que soit la durée de l'action. J'ai déjà parlé de ce fait, § 7, 2°, II. Je me suis proposé d'isoler le composé qui accompagne le sucre dans cette occasion, composé que je désigne sous le nom d'amyline; et comme cette recherche présente quelques particularités, je vais m'y arrêter un instant. J'ai saccharifié une grande quantité de fécule soluble par l'acide sulfurique étendu : la saccharification a duré huit heures, à la température de 100 degrés. La liqueur, saturée par le carbonate de baryte, filtrée, a été évaporée en consistance de miel, et reprise par l'alcool à 86°,5 ; la dissolution a été complète ; je croyais que tout avait été saccharifié. La liqueur a été abandonnée à la cristallisation : celle-ci s'est faite avec une grande lenteur ; il a fallu trois mois de temps, dans une salle chauffée,

pour obtenir environ 150 grammes d'un produit cristallin. Les cristaux mis à égoutter ont été enfin fortement comprimés entre des doubles de papier non collé et séchés dans une étuve chauffée à 40 degrés. Le produit desséché était parfaitement blanc et d'une apparence cristalline évidente (1). Eh bien, ce produit contient encore un élément non fermentescible. J'ai repris ces cristaux par l'alcool à 93 degrés bouillant. La plus grande partie du produit s'est dissoute ; mais la liqueur bouillante, parfaitement transparente, se troubla par le refroidissement. Le produit qui se déposa était gluant; repris par très-peu d'eau, et précipité par l'alcool à plusieurs reprises, il finit par se résoudre en une masse non fermentescible et non cristallisable.

J'ai opéré de la même manière sur plusieurs glucoses du commerce : tous ceux que j'ai examinés ont laissé une partie insoluble dans l'alcool à 95 degrés centigrades, bouillant, et la liqueur transparente a laissé déposer un produit gluant, analogue au produit précédent. Nous verrons plus loin que la partie qui refuse de se dissoudre dans l'alcool bouillant, et celle qui s'en sépare par le refroidissement, possèdent des pouvoirs rotatoires différents.

3. La liqueur provenant des actions G, H, du tableau § 14, 3°, II, a été évaporée et reprise par l'alcool à 95 degrés centigrades. Une partie est restée insoluble après plusieurs traitements, ce résidu a été mis à part. Les liqueurs alcooliques ont été évaporées au bain-marie, le résidu a été partagé en deux parties : une partie a été mise en contact avec de la levûre de bière, elle n'a pas fermenté; l'autre a été observée directement. J'ai constaté ainsi qu'il ne s'était pas formé de sucre et que les mesures ne seraient pas entachées de cette cause d'erreur. Le tableau suivant résume les déterminations des pouvoirs rotatoires opérées sur les produits obtenus comme je viens de le dire.

(1) Ce produit m'a fait penser au *mélitose* de M. Berthelot, mais son facile dédoublement me fit abandonner pour le moment cette opinion.

NATURE DU DISSOLVANT.	PROPORTION pondérale des substances actives. ε	PROPORTION pondérale du dissolvant. e	TEMPÉRATURE. t	DENSITÉ. δ	LONGUEUR du tube. l	VOLUME de la solution en centimètr. cubes. v	POIDS de la substance active dans le volume V. p	DÉVIATION. α_j	POUVOIR ROTATOIRE moléculaire déterminé par l'une des deux formules $[\alpha]_j = \frac{\alpha}{l \varepsilon \delta}$ ou $\alpha_j \frac{v}{lp}$.
Eau distillée...........	0,09785	0,90215	11°	1,0340	200°	"	"	35°,33	174°,6 (a)
Eau alcoolisée.........	0,03740	0,96260	12	0,9185	200	"	"	11,85	172,5 (a)
Eau distillée..........	0,04177	0,95823	12	1,0175	200	"	"	14,98	176,0 (b)
Id..............	0,07233	0,92767	5	1,0349	200	"	"	26,28	176,4 (b')
Id..............	0,04728	0,95272	12	1,0159	200	"	"	18,72	194,6 (c)
Id..............	"	"	12	"	200	10cc	0,427	15,00	175,6 (d)
Id..............	"	"	10	"	200	10	0,420	15,25	181,6 (d) (1)
Id..............	"	"	11	"	200	10	0,596	18,744	157,2 (e)
Id..............	"	"	9	"	200	10	0,567	20,15	177,7 (d)
Id..............	"	"	10	"	200	10	0,313	9,684	154,7 (e)
Id..............	"	"	11	"	200	10	0,276	9,14	165,6 (e)
Id..............	"	"	11	"	200	10	0,559	14,35	128,3 (f)
Id..............	"	"	12	"	200	40	2,261	14,21	125,7 (f)
Id..............	"	"	12	"	200	10	0,416	10,44	125,4 (f)

(a) Préparés par la diastase. (b) Préparés par l'acide sulfurique étendu. (b') Préparé par l'action de l'acide sulfurique étendu sur de la fécule désagrégée, par la potasse caustique. (c) Produit se colorant en brun-rougeâtre par la teinture d'iode. En traitant une dissolution de ce produit par l'eau de baryte, on a obtenu un précipité qui décomposé par l'acide carbonique a donné une liqueur que l'iode colorait en bleu. (d) Produits obtenus en attaquant la fécule par l'acide acétique. (e) Résidus insolubles en reprenant des glucoses par l'alcool bouillant. (f) Produits précipités par le refroidissement de l'alcool par lequel on avait repris ces glucoses.

(1) Ce nombre 180, déjà signalé dans les Traités de M. Gerhardt et de M. Malaguti comme représentant le pouvoir rotatoire de la dextrine, je le retrouve ici : il me paraît probable que c'est là un produit défini constituant la portion principale de la dextrine des auteurs.

4. Je le répète, tous ces produits avaient été mis en contact avec de la levûre de bière bien lavée, pour s'assurer s'ils contenaient du sucre; dans le cas où ils en contenaient, on déterminait le pouvoir rotatoire du produit fermenté : dans ce dernier cas, on évaporait un poids ou un volume de la liqueur pour connaître le poids du résidu, on incinérait le résidu, et on déterminait le poids des cendres, s'il y avait lieu, pour le retrancher du poids de la matière optiquement active. Ici se présente encore une remarque : la dextrine de M. Biot ou fécule soluble peut être chauffée jusqu'à 110 ou 120 degrés sans jaunir sensiblement. Les produits que je viens de faire connaître commencent déjà à jaunir vers 110 degrés, et cela d'autant plus fortement que leur pouvoir rotatoire est plus faible, sans qu'on puisse attribuer ce fait à une matière soluble que le ferment pourrait abandonner, car si on ajoute à dessein du glucose à de la fécule soluble pour le détruire par la fermentation, le résidu conserve le même pouvoir qu'auparavant et la matière ne se colore pas davantage à 120 degrés.

5. Une autre propriété qui caractérise ces divers produits et les distingue de la fécule soluble, c'est qu'ils attirent l'humidité, d'autant plus énergiquement aussi que leur pouvoir rotatoire est plus faible.

6. Dans le cours de cette étude, j'ai eu occasion d'examiner des produits non fermentescibles, à pouvoir rotatoire encore plus faible que 125 degrés. J'y reviendrai dans la seconde partie de ce Mémoire.

7. Les dissolutions alcooliques d'où j'avais séparé la substance (amyline) à pouvoir rotatoire de 125 degrés, ont produit des cristaux d'une grande blancheur de glucose cristallisé, $C^{12}H^{14}O^{14}$, et non du glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$: dans ces conditions, les cristaux de sucre de fécule se déposent en se groupant de différentes manières, affectant généralement la forme de houppes et non de mamelons. Ces houppes examinées à la loupe présentent fréquemment des facettes

cristallines non équivoques. Je crois que cette méthode de purification est la seule qui puisse fournir le sucre de fécule exempt de produits non fermentescibles.

J'ai examiné sous ce point de vue plusieurs échantillons de glucose du commerce, tous ont présenté les mêmes phénomènes, et les produits, ainsi purifiés, possédaient le même pouvoir rotatoire après la cessation de la variation.

Le glucose de ligneux, traité de la même manière, m'a donné deux sortes de cristaux : les uns durs comme le sucre de canne, les autres en houppes semblables à celles du glucose de fécule. Je reviendrai sur ce sujet dans la seconde partie de ce Mémoire.

NOUVELLES EXPÉRIENCES

Relatives à l'action de l'acide carbonique sur les alcalis végétaux, l'alumine, le sesquioxyde de fer et le sesquioxyde de chrome;

Par M. LANGLOIS.

Les chimistes n'ont pas encore aujourd'hui une opinion bien arrêtée sur la nature des produits qui résultent de cette action. Les uns croient à l'union possible de l'acide carbonique avec ces diverses bases, les autres en doutent. On n'a jamais fait à cet égard d'expériences bien suivies. Quant à moi, j'ai été conduit, dans quelques circonstances, à m'en occuper un peu. J'ai déjà, sur ce sujet, publié une première Note dans le tome XLI, 3e série, des *Annales de Chimie et de Physique*. On y trouve des indications sur les résultats que j'ai obtenus en soumettant les hydrates de quinine et de cinchonine à l'action d'un courant d'acide carbonique, ainsi que sur la nature du précipité qui se forme lorsqu'on traite une dissolution saline de ces mêmes bases par un carbonate alcalin. J'ai fait, dans ces derniers temps, de semblables expériences sur plusieurs autres alca-

loïdes, et notamment sur la morphine, la strychnine, la brucine et la vératrine.

On lit dans les Traités de Chimie de Berzelius et de M. Liebig que la morphine, d'après Choulant, se dissout dans de l'eau saturée d'acide carbonique, et que la dissolution exposée à un froid artificiel fournit des cristaux de carbonate. J'ai reproduit cette opération en employant de la morphine récemment précipitée du chlorhydrate au moyen de l'ammoniaque. La base végétale fut lavée avec soin, puis délayée dans une certaine quantité d'eau et soumise à un courant d'acide carbonique qui n'a été interrompu qu'au moment où la morphine a refusé de se dissoudre. La liqueur parfaitement claire a été abandonnée à l'air libre, dans une capsule de verre entourée de glace. On n'a pas tardé à voir s'y produire de petits cristaux prismatiques, possédant tous les caractères des cristaux de morphine pure; ils ne donnent lieu à aucune effervescence en présence des acides, et il ne s'en dégage pas d'acide carbonique quand on les chauffe jusqu'à 260 degrés, température à laquelle ils entrent en fusion.

On trouve encore dans les mêmes Traités de Chimie, relativement à l'action de l'acide carbonique sur la strychnine, des remarques semblables à celles qui ont déjà été faites pour la morphine. Il en résulterait un carbonate.

J'ai exposé à un courant d'acide carbonique de la strychnine obtenue du sulfate par le même moyen que la morphine du chlorhydrate. Elle s'est dissoute dans l'eau chargée d'acide carbonique; la dissolution fut maintenue à zéro pendant un temps assez long, et il s'y est déposé des cristaux qui se sont dissous dans les acides sans faire effervescence. Ces mêmes cristaux fondent à 300 degrés comme la strychnine pure, et ne produisent pas d'acide carbonique.

La brucine est très-soluble dans l'eau saturée d'acide carbonique. Les cristaux obtenus par l'exposition à l'air de la dissolution, ne retiennent pas d'acide carbonique; mais ils

sont remarquables par leur éclat nacré et par leur disposition en forme de longues aigrettes. Il n'est pas douteux que ce ne soit là le meilleur moyen à employer pour obtenir de très-beaux cristaux de brucine.

La vératrine, comme on sait, n'a qu'une faible tendance à s'unir aux acides, cependant elle montre en présence de l'eau une très-grande affinité pour l'acide carbonique. La liqueur qui en résulte se recouvre, après son exposition à l'air, d'une pellicule irisée, formée de beaucoup de petits cristaux transparents, prismatiques, donnant lieu à un fort dégagement d'acide carbonique lorsqu'on les soumet, encore humides, à l'action des acides. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ils brûlent sans laisser de résidu. Desséchés à la température ordinaire, ils perdent toute l'eau qu'ils renferment, ainsi que leur forme, leur transparence et leur acide carbonique.

J'ai pensé devoir limiter cette étude aux seuls alcaloïdes usités en médecine; j'aurais crains, en lui donnant plus d'extension, de lui enlever un peu de l'intérêt qu'elle est susceptible d'offrir. Elle démontre déjà que les alcaloïdes ne se comportent pas tous de la même manière au contact de l'eau chargée d'acide carbonique. Ils y sont généralement plus solubles que dans l'eau pure; mais ils ne tardent pas à cristalliser et à reprendre leur état primitif lorsque la dissolution, par son exposition à l'air, a perdu la majeure partie de son acide carbonique. Il n'y a d'exception que pour la quinine qui reste fixée à l'acide en produisant un carbonate dont la composition ne varie jamais, soit qu'il contienne encore toute son eau de cristallisation, soit qu'il ait été desséché jusqu'à l'efflorescence. Il n'en est pas de même du carbonate de vératrine dont les cristaux ne peuvent retenir l'acide carbonique que lorsqu'ils sont hydratés.

Si les expériences que je viens de rapporter font ressortir une légère différence de propriétés, d'une part entre la qui-

nine et la vératrine, de l'autre entre ces mêmes bases et leurs congénères, cette différence s'efface chez toutes dès qu'on essaye de les combiner à l'acide carbonique par double décomposition, c'est-à-dire en traitant la dissolution aqueuse de l'un ou l'autre de leurs sels par un carbonate alcalin. Les précipités qui se forment dans ce cas ne renferment pas d'acide carbonique. Si parfois ils font effervescence au contact des acides, ils doivent cette propriété à l'existence d'une faible quantité de carbonate alcalin que les lavages n'ont pu enlever. Il ne se produit pas non plus de sel double. Berzelius semble croire cependant à la possibilité d'une pareille combinaison. Pour savoir si ces précipités contiennent ou ne contiennent pas d'acide carbonique uni à l'alcali organique, on les introduit dans un tube de verre scellé à une de ses extrémités et on les chauffe jusqu'au point de fusion dans un bain d'huile ou dans un bain métallique. Aucun d'eux ne fournit d'acide carbonique. Un carbonate à base végétale ne résisterait certainement pas à ce degré de chaleur. On peut présenter, comme exemple, le carbonate de quinine dont la décomposition se montre déjà à 110 degrés et se termine bien avant que le sel ait atteint la température à laquelle il commence à fondre.

Le rôle des alcaloïdes en présence de l'acide carbonique tendrait, sous ce rapport, à rapprocher leurs propriétés de celles de certains oxydes métalliques, entre autres de l'oxyde d'aluminium et du sesquioxyde de fer. C'est ce qui m'a déterminé à étudier de nouveau l'action de l'acide carbonique sur ces deux derniers oxydes, et de plus sur le sesquioxyde de chrome.

J'ai soumis, comme déjà de Saussure l'avait fait autrefois, de l'alumine récemment précipitée et délayée dans de l'eau à l'action d'un courant d'acide carbonique; il ne s'est rien produit, ni combinaison, ni dissolution.

Quand on verse, comme on sait, un carbonate alcalin dans une dissolution d'un sel d'alumine, on obtient un pré-

cipité et on observe en même temps un dégagement d'acide carbonique. On croit généralement que ce précipité n'est autre chose que de l'alumine retenant toujours un peu de carbonate alcalin auquel il doit de faire effervescence avec les acides. J'ai répété cette expérience et je me suis assuré qu'en faisant passer sur le précipité une suffisante quantité d'eau, on parvient à le débarrasser complétement du sel alcalin. Il n'en continue pas moins à faire effervescence, ce qui prouve qu'une partie de l'alumine reste combinée à de l'acide carbonique.

La même remarque a été faite par M. Bley; elle se trouve mentionnée dans le tome VIII des *Rapports annuels* de Berzelius *sur les progrès de la Chimie*. Quoi qu'il en soit, le doute à cet égard n'a jamais cessé. Aujourd'hui cependant il ne doit plus exister; il se produit incontestablement une combinaison très-basique d'acide carbonique et d'alumine hydratée. Cette combinaison se détruit à une température peu élevée, qui ne dépasse pas 100 degrés. Il suffit, par conséquent, de porter le carbonate d'alumine à ce degré de chaleur pour en obtenir de l'acide carbonique, qu'on peut facilement recueillir sous des cloches remplies de mercure. J'en ai fait l'analyse et j'y ai trouvé, dans 100 parties,

Alumine...........	48,80
Acide carbonique.....	7,72
Eau.....	43,48

D'après ces nombres, il existe dans ce précipité quatre fois plus d'oxygène dans la base que dans l'acide. On est alors conduit à représenter sa composition par la formule suivante :

$$3(Al^2O^3, CO^2) + 5(Al^2O^3, 8HO).$$

L'eau chargée d'acide carbonique n'a pas plus d'action sur l'hydrate de sesquioxyde de fer que sur l'alumine.

Le précipité qu'on obtient en versant un carbonate alcalin dans une dissolution d'un sel ferrique continue à faire

effervescence avec les acides, après qu'il a été parfaitement lavé et entièrement débarrassé du sel alcalin. L'effervescence est cependant beaucoup plus faible qu'elle ne l'est avec le précipité provenant d'un sel d'alumine. Exposé à la chaleur de l'eau bouillante, il ne subit aucune décomposition; l'acide carbonique ne s'en dégage qu'à la température de 165 degrés; cet acide y existe en très-faible proportion. Après l'avoir desséché à 100 degrés, on l'a trouvé composé de

Sesquioxyde de fer......	88,47
Acide carbonique.......	1,36
Eau.................	10,17

Un carbonate alcalin, versé dans une dissolution d'un sel neutre de chrome, produit un précipité formé tout à la fois, comme l'indique Berzelius, de carbonate et d'hydrate de chrome. On exprime sa composition par

$$Cr^2O^3, CO^2 + 3(Cr^2O^3, HO).$$

Le précipité que j'ai obtenu aurait une autre composition; il perd son acide carbonique à la même température que celui du sesquioxyde de fer, c'est-à-dire à 165 degrés. Avant de l'analyser, je l'ai desséché dans une étuve chauffée avec de l'eau bouillante; il contient, pour 100,

Sesquioxyde de chrome..	67,43
Acide carbonique.......	10,51
Eau..................	22,06

On peut, d'après ces nombres, représenter sa composition par la formule

$$Cr^2O^3, CO^2 + Cr^2O^3, 6HO.$$

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	MIDI. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	3 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér fixe et corr.	Thermom. tournant.	6 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	9 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	MINUIT. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	THERMOM. Maxima.	Minima.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	753,72	15,7	»	752,65	17,3	»	751,80	15,4	»	751,45	15,3	»	752,99	14,5	»	754,02	11,3	»	17,5	14,5	Couvert; pluvieux......	N.E. ass. fo.
2	756,55	»	»	757,29	13,5	»	757,72	15,8	»	759,63	12,8	»	761,66	11,3	»	762,93	9,8	»	17,7	9,2	Très-nuageux; pluie...	O. ass. fort.
3	763,10	15,3	»	764,51	17,7	»	763,79	18,7	»	763,45	17,2	»	763,74	14,5	»	763,79	10,7	»	18,9	7,9	Nuageux; cumulus.....	N.E. faible.
4	762,46	14,9	»	761,09	16,3	»	759,23	17,1	»	758,23	16,2	»	758,18	13,4	»	757,45	11,5	»	17,4	7,0	Beau; quelq. nuages...	E. faible.
5	755,55	15,1	»	754,08	17,4	»	752,92	17,6	»	752,38	15,9	»	751,96	12,5	»	751,23	11,0	»	18,1	8,0	Beau; quelques nuages.	E. fort.
6	749,95	13,7	»	749,89	16,4	»	750,21	16,3	»	750,56	15,7	»	751,28	13,3	»	751,60	12,2	»	16,8	8,8	Couvert; petite pluie..	S.E as fort
7	751,58	13,7	»	751,92	13,5	»	752,31	15,4	»	752,67	14,9	»	753,79	13,9	»	754,51	12,1	»	15,9	9.6	Brouillard.............	N.N.O. faib
8	755,61	12,9	»	755,02	17,8	»	754,57	19,3	»	754,93	17,1	»	755,61	13,2	»	755,53	11,3	»	19,6	10,4	Très-nuageux..........	N.O. faible
9	755,51	16,8	»	754,81	20,7	»	754.09	21,1	»	753,95	19,3	»	754,45	17,5	»	754,45	16,3	»	21,5	8,3	Quelques nuages.......	S.E. tr.-fa
10	755,10	17,9	»	755,02	21,2	»	754,61	22,7	»	755,47	19,1	»	755,91	16,9	»	756,26	16,2	»	23,3	14,2	Nuageux..............	E.S.E. faib
11	757,54	18,2	»	757,40	22,6	»	757,35	18,9	»	757,66	19,1	»	758,51	18,2	»	758,82	16,3	»	23,4	15,3	Très-nuageux.	N.O. faible
12	759,28	15,0	»	759,40	16,2	»	758,66	19,3	»	758,66	18,5	»	759,17	15,6	»	758,96	14,8	»	19,8	14,1	Couvert..............	N.N.E.as.fo
13	757,49	15,7	»	757,42	16,6	»	756 98	13,8	»	756,75	13,7	»	757,05	12,4	»	757,09	12,3	»	16,9	12,6	Couvert; bruine.......	O.N.O. faib.
14	758,89	15,1	»	759,19	16,9	»	759,69	16,5	»	760,47	15,7	»	762,25	13,1	»	763,18	11,6	»	18,5	11,2	Très-nuageux	N.N.O.as.fo
15	765,05	15,3	»	764,57	17,9	»	764,02	18,5	»	763,99	16,1	»	764,28	15,2	»	763,93	14,9	»	19,1	10,2	Nuag.; 2 étages de nuag	O.N.O. faib
16	763,34	16,8	»	762,31	18,9	»	761,57	18,9	»	762,22	16,3	»	762,72	13,8	»	761,96	11,0	»	19,9	13,0	Quelques éclairc,; id..	O fort.
17	760,33	15,8	»	759,13	16,8	»	757,78	18,8	»	757,85	16,6	16,5	757,39	16,0	»	756,56	15,7	15,2	19,6	10,8	Couvert; pluvieux......	O. faible.
18	756,23	17,0	16,7	755,76	18,8	17,8	754,92	17,7	17,0	754,26	16,4	16,3	754,25	15,7	15,5	754,13	11,6	*11,7	19,0	11,7	Couvert................	O. ass. fort
19	754,64	13,9	13,7	754,82	12,8	12,8	755,12	13,1	12,8	756,15	11,2	11,0	757,08	8,5	8,3	757,15	8,4	8,2	14,6	9 9	Couvert; qq éclaircies.	N.O. faible.
20	757,51	10,0	9,6	757,23	10,0	9,5	757,07	11,9	11,7	758,09	9,6	9,6	759,24	8,0	7,7	759,37	8,4	8,6	12,6	7,0	Nuag.; éclairc.; soleil..	N. faible.
21	760,32	11,9	11,4	759,63	13,4	12,8	758,06	14,0	13,5	757 56	12,3	12,2	756,93	11,4	11,2	754,96	10,9	10,7	14,5	7,8	Très-nuageux..........	O.N.O. faib.
22	750,47	11,1	*10,9	749,41	12,6	12,3	747,96	14,0	13,5	746,83	13,5	13,1	745,68	13,6	13,3	745,56	12,5	12,3	14,2	9,8	Couvert; pluvieux.....	S. fort.
23	745,40	13,9	13,6	745,00	15,5	15,1	745,18	15,3	»	744,02	14,1	13,8	744,41	11,9	11,6	744,55	10,8	10,8	16,1	10,3	Couvert................	S. fort.
24	743,11	12,0	*11,8	739,84	13,2	*12,8	737,67	14,7	14,4	737,39	14,5	»	737,77	12,9	»	736,55	12,5	»	15,1	9,0	Pluie....................	E.S.E. for.
25	743,70	»	12,8	744,47	15,4	»	744,50	16,5	15,9	746,24	12,9	12,4	748,34	11,0	10,8	749,83	9,1	»	17,0	10,6	Très-nuageux; cirrus..	S.O. fort.
26	752,49	12,7	12,3	751,67	15,6	15,4	750,43	16,3	»	749,44	13,1	13,1	748,45	11,3	11,1	746,87	10,3	10,2	16,8	7,3	Très-nuageux..........	S.S.E. fort
27	739,94	12,5	12,6	738,13	12,3	*11,8	735,84	13,1	*12,9	736,62	11,4	11,5	736,01	11,5	11,8	734,99	12,3	11,5	13,5	9,7	Pluie....................	E.S.E. fort.
28	737,05	13,5	»	738,44	15,4	»	737,20	13,4	»	738,03	11,7	»	739,53	11,7	»	739,85	11,6	»	16,0	10,3	Couv.; rares éclaircies.	S. tr.-fort.
29	742,72	12,7	»	743,60	14,5	»	744,24	14,2	»	[1]746,36	11,7	»	747,20	11,4	»	747,82	10,4	»	15,3	11,4	Couvert................	S.S.E. for.
30	751,53	13,1	»	752,00	15,9	»	752,38	16,0	»	753,30	13,7	13,7	754,42	11,4	11,5	754,73	9,8	10,0	16,7	10,2	Couv.; qq. éclaircies...	

(1) Observation faite à 7 heures

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 72^{mm},03 ; terrasse, 58^{mm},88.

NOTA. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre était mouillé par la pluie.

TABLE DES MATIÈRES.

Tome XLVIII. (3e Série.)

Mémoires sur la chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DU TOME QUARANTE-HUITIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.